

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de
Alimentos

MODELAGEM E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE UMA

UNIDADE DE LEITO MÓVEL SIMULADO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

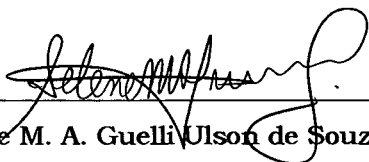
Eduardo Alberto Borges da Silva

Florianópolis, fevereiro de 2000

Modelagem e Simulação Numérica de uma Unidade de Leito Móvel Simulado

Eduardo Alberto Borges da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

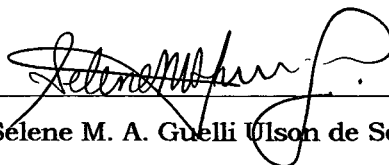


Profa. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng.
Orientadora



Prof. Humberto Jorge José, D. Sc.
Coordenador do CPGENQ

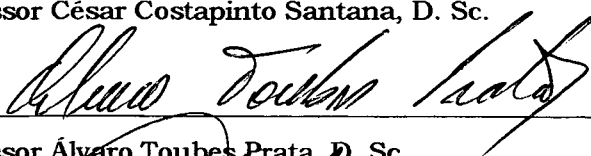
Banca Examinadora:



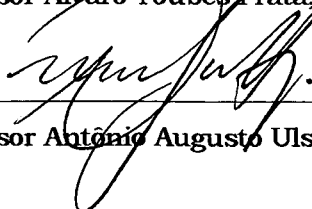
Professora Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng
Presidente



Professor César Costapinto Santana, D. Sc.



Professor Álvaro Toubes Prata, D. Sc.



Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr. Eng.

Agradecimentos

Meus agradecimentos especiais a meus pais, Maria da Graça e Fernando, meus irmãos, Fernanda e Alexandre, e minha namorada, Emanuelle, por seu apoio e valioso incentivo, principalmente naquelas horas em que mais precisava, ... por acreditarem sempre.

Minha mais profunda gratidão à minha orientadora, Professora Selene, que com sua perspicácia e clareza, enriquecem os meus conhecimentos na ciência e na vida. Por acreditar em minhas potencialidades, e incentivar-me sempre.

Agradeço imensamente ao Professor Antônio Augusto, por seu apoio e preciosos conhecimentos transmitidos, tomando seu tempo de estudo e atividades científicas.

Sou muito grato ainda aos colegas de laboratório – LABSIN – que muito freqüentemente se interessavam por meu trabalho e me estimularam durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao secretário do Programa de Pós-graduação e amigo, Sr. Edevilson, sempre disposto, com seu dinamismo e amizade, a me auxiliar nos assuntos administrativos.

Minha gratidão aos espíritos de luz, que estavam ao meu lado em todos os momentos, atendendo minhas orações, me encorajando e iluminando meus pensamentos. Suas vibrações de paz e de amor me davam a força e a tranqüilidade necessárias para seguir em frente.

Agradeço ao órgão CAPES, por seu apoio financeiro.

A todas estas pessoas que compartilharam suas vidas comigo, meu reconhecimento e mais profunda gratidão.

ÍNDICE

Índice de Tabelas.....	vi
Índice de Figuras.....	vii
Simbologia e Nomenclatura.....	xii
Resumo.....	xvi
Abstract.....	xvii
CAPÍTULO I – Introdução.....	1
CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica.....	9
II.1 Leito Móvel Verdadeiro.....	10
II.2 Movimento do Sólido.....	13
II.3 Leito Móvel Simulado.....	14
II.4 Aplicações e Estudos da Tecnologia de Leito Móvel Simulado.....	19
II.5 Modelagem, Projeto e Otimização do Leito Móvel Simulado.....	27
II.6 Considerações sobre Alguns Métodos Numéricos.....	34
CAPÍTULO III – Formulação Matemática e Numérica.....	40
III.1 Modelagem Matemática de um Leito Móvel Simulado	41
III.2 Transformação das Equações para o Sistema de Coordenadas Generalizadas.....	51
III.3 Discretização das Equações do Modelo Matemático...	57

III.4 Condições de Contorno.....	68
III.5 Considerações sobre o Algoritmo Computacional.....	71
CAPÍTULO IV – Resultados e Análises.....	73
IV.1 Separação de Carboidratos.....	74
IV.2 Separações de Enantiômeros.....	93
IV.2.1 Separação de Enantiômeros de 1,1'-bi-2-naftol	93
IV.2.2 Separação de Enantiômeros de 1a,2,7,7a- tetrahidro-3-metoxinafta-(2,3b)-oxirano.....	107
CAPÍTULO V – Conclusões e Sugestões.....	113
Referências Bibliográficas.....	118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1	- Critérios para a escolha de processos: batelada e LMS.	4
Tabela II.1	- Propriedades físicas dos isômeros aromáticos C ₈ .	22
Tabela IV.1	- Condições de operação e parâmetros do modelo da separação de frutose de rafinose em uma unidade de LMS.	75
Tabela IV.2	- Comparação entre os valores experimentais e numéricos de pureza, recuperação e razão de concentração das espécies nas correntes de coleta, na separação de frutose de rafinose, na unidade de LMS.	81
Tabela IV.3	- Variáveis de desempenho para uma mistura binária.	84
Tabela IV.4	- Condições de operação e parâmetros do modelo da separação de enantiômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS.	94
Tabela IV.5	- Comparação entre as variáveis de desempenho obtidas experimentalmente e por simulação para a separação de isômeros de bi-naftol.	97
Tabela IV.6	- Unidades de LMS com números de subseções diferentes.	99
Tabela IV.7	- Pureza e recuperação dos isômeros de bi-naftol para as unidades de LMS com diferentes números de subseções.	102
Tabela IV.8	- Condições de operação e parâmetros do modelo da separação de enantiômeros de epóxido <i>Sandoz</i> em uma unidade de LMS.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	- Representação de dois modos básicos de operação para processos de separação por adsorção; (a) operação em batelada cíclica, e (b) operação contínua contracorrente. São ilustrados os perfis de concentração nos leitos (B é a espécie mais fortemente adsorvida).	3
Figura I.2	- Processos contínuos contracorrente de separação; (a) Unidade de Leito Móvel Verdadeiro, e (b) Unidade de Leito Móvel Simulado.	5
Figura II.1	- Unidade de Leito Móvel Verdadeiro.	10
Figura II.2	- Unidade de leito móvel simulado; esquema representativo da permutação das correntes de admissão e coleta na unidade.	15
Figura II.3	- Diagrama esquemático de sistemas contracorrente simulado: (a) leito móvel simulado com três seções; (b) seqüência de colunas permutadas. (Ruthven e Ching, 1989)	16
Figura II.4	- Unidade de Leito Móvel Simulado. Funções e restrições de fluxos das espécies das quatro seções da unidade.	19
Figura II.5	- Esquema representativo do sistema contracorrente simulado dos processos SORBEX.	21
Figura II.6	- Regiões do plano (γ_2 , γ_3), em termos de pureza das correntes de coleta, para o sistema binário de equilíbrio linear.	32
Figura III.1	- Volume de controle de uma das subseções presentes em uma unidade de LMS.	41

- Figura III.2 - Volume elementar no plano transformado. 57
- Figura III.3 - Aplicação das condições de contorno; indicação dos pontos fictícios. (a) região de entrada; (b) região de saída do leito. 68
- Figura IV.1 - Malha igualmente espaçada com 20 volumes elementares na direção z e 10 volumes elementares na direção r (malha 20x10). 76
- Figura IV.2 - Especificação das condições de contorno no domínio de cálculo. 76
- Figura IV.3 - Perfil de concentração das espécies frutose e rafinose na fase líquida no estado cíclico estacionário; (●) e (○) representam pontos experimentais para a frutose e para a rafinose, respectivamente (Ching *et al.*, 1992); as linhas representam os perfis numéricos para as malhas 100x10, 80x10, 40x10 e 20x10. 77
- Figura IV.4 - Perfil de concentração das espécies frutose e rafinose na fase líquida no estado cíclico estacionário; (●) e (○) representam pontos experimentais para a frutose e para a rafinose, respectivamente (Ching *et al.*, 1992); as linhas representam os perfis numéricos para os passos de tempo de integração de 0,25 s, 0,5 s, 1 s e 2 s. 78
- Figura IV.5 - Perfis de concentração das espécies frutose e rafinose na fase líquida no estado cíclico estacionário, com os pontos experimentais e resultados numéricos, usando o Método de Colocação Ortogonal, de Ching *et al.* (1992), e resultados numéricos obtidos neste trabalho usando o Método de Volumes Finitos. 79
- Figura IV.6.a - Campo de concentração instantâneo da frutose na metade do intervalo de permutação na unidade de LMS no estado cíclico estacionário. 82
- Figura IV.6.b - Campo de concentração instantâneo da rafinose na metade do intervalo de permutação na unidade de LMS no estado cíclico estacionário. 83

- Figura IV.7 - Influência da condição de operação, tempo de permutação (t^*), no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose. 85
- Figura IV.8 - Influência da condição de operação, vazão da corrente de extrato, no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose. 87
- Figura IV.9 - Influência da condição de operação, vazão da corrente de alimentação, no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose. 89
- Figura IV.10 - Influência da condição de operação, comprimento das subseções, no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose. 91
- Figura IV.11 - Perfil de concentração dos isômeros de bi-naftol na fase líquida no estado cíclico estacionário; (\square) e (Δ) representam pontos experimentais para o enantiômero menos adsorvido (A) e mais adsorvido (B), respectivamente (Pais *et al.*, 1998); (—) e (---) representam os perfis obtidos numericamente por Pais *et al.* (1998); e (—) representa os perfis obtidos numericamente pela metodologia proposta (malha 100x10). 95
- Figura IV.12 - Influência do coeficiente de transferência de massa global efetivo sobre o perfil de concentração, no estado cíclico estacionário, na unidade de LMS. 98
- Figura IV.13 - Perfis de concentração de isômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS com quatro subseções (a) isômero menos adsorvido na corrente de refinado, (b) isômero mais retido na corrente de extrato; (---) perfil de concentração transiente exato na unidade, (e) perfil de concentração média no intervalo de permutação, (x) perfil de concentração instantâneo na metade do intervalo de permutação. 100

- Figura IV.14 - Perfis de concentração de isômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS com oito subseções (a) isômero menos adsorvido na corrente de refinado, (b) isômero mais retido na corrente de extrato; (---) perfil de concentração transiente exato na unidade, (e) perfil de concentração média no intervalo de permutação, (x) perfil de concentração instantâneo na metade do intervalo de permutação. 101
- Figura IV.15 - Perfis de concentração de isômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS com doze subseções (a) isômero menos adsorvido na corrente de refinado, (b) isômero mais retido na corrente de extrato; (---) perfil de concentração transiente exato na unidade, (e) perfil de concentração média no intervalo de permutação, (x) perfil de concentração instantâneo na metade do intervalo de permutação. 101
- Figura IV.16 - Influência da variação do tempo de permutação sobre as variáveis de desempenho da unidade de leito móvel simulado, na separação de enantiômeros de bi-naftol. 103
- Figura IV.17 - Influência da variação da vazão da corrente de alimentação sobre as variáveis de desempenho da unidade de leito móvel simulado, na separação de enantiômeros de bi-naftol. 105
- Figura IV.18 - Influência da variação da vazão da corrente de extrato sobre as variáveis de desempenho da unidade de leito móvel simulado, na separação de enantiômeros de bi-naftol. 106
- Figura IV.19 - Estrutura molecular do epóxido quiral. 107
- Figura IV.20 - Perfis numéricos de concentração da separação de enantiômeros de epóxido *Sandoz* em uma unidade de LMS, no estado cíclico estacionário; (---) e (—) representam os perfis numéricos obtidos por Rodrigues *et al.* (1996), e (—) representa os perfis numéricos de concentração instantânea na metade do intervalo de permutação obtidos pela metodologia proposta. 109

- Figura IV.21 - Pureza e recuperação do isômero mais retido no adsorvente, coletado na corrente de extrato, para diferentes configurações da unidade de LMS com 12 seções. 110
- Figura IV.22 - Pureza e recuperação do isômero menos retido no adsorvente, coletado na corrente de refinado, para diferentes configurações da unidade de LMS com 12 seções. 110

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

- A_1 - área da superfície normal a direção z do volume de controle de uma subseção do LMS, $[L^2]$
 A_2 - área da superfície normal a direção r do volume de controle de uma subseção do LMS, $[L^2]$
 A_i - coeficientes da equação (III.55)
 B - termo fonte da equação (III.55)
 C - concentração na fase fluida, $[M/L^3]$
 \bar{C} - concentração média na fase fluida em um intervalo de tempo de permutação no LMS, $[M/L^3]$
 C_1 - variável definida na equação (III.43)
 $C_1^*, C_2^*,$
 C_3^* - variáveis definidas na equação (III.42)
 d - diâmetro de uma subseção do LMS, $[L]$
 D_a - coeficiente de dispersão axial, $[L^2/T]$
 D_{ra} - coeficiente de dispersão radial, $[L^2/T]$
 D_e - coeficiente de difusão efetivo, $[L^2/T]$
 D - coeficiente de difusão, $[L^2/T]$
 d^F - domínio físico
 d^T - domínio transformado
 E - variável definida na equação (III.23)
 F - variável definida na equação (III.24)
 J - jacobiano da transformação
 k_t - coeficiente global de transferência de massa efetivo, $[1/T]$
 K - constante de equilíbrio da isoterma linear de adsorção
 L_C - comprimento de uma subseção do LMS, $[L]$
 m - massa na fase fluida, $[M]$

m'	- massa na fase adsorvente, [M]
M_i	- variável definida na equação (III.55)
n	número de subseções
N	- fluxo total mássico da fase fluida, [M/L ² T]
Pe	- número de Peclet da malha
q	- concentração na fase adsorvente, [M/L ³]
\bar{q}	- concentração média na fase adsorvente, [M/L ³]
q^*	- concentração na fase adsorvente em equilíbrio com a concentração na fase fluida, [M/L ³]
Q	- vazão volumétrica, [L ³ /T]
Q_s	- vazão volumétrica da fase sólida, [L ³ /T]
r	- coordenada radial, [L]
r_c	- raio de uma subseção do LMS, [L]
R	- variável definida na equação (III.25)
S^ϕ	- termo de geração do campo escalar geral
t	- tempo, [T]
t^*	- tempo de permutação das correntes externas no LMS, [T]
T	- variável definida na equação (III.26)
u_s	- velocidade da fase sólida, [L/T]
U_k, V_k	- velocidades contravariantes sem normalização métrica em uma subseção do LMS, [L/T]
v	- velocidade intersticial da fase fluida, [L/T]
V	- volume da fase fluida, [L ³]
V'	- volume da fase adsorvente, [L ³]
V_C	- volume de uma subseção do LMS, [L ³]
V_S	- volume de sólido no LMS, [L ³]
x	- coordenada espacial, [L]
y	- coordenada espacial, [L]
z	- coordenada espacial, [L]

Letras Gregas

α	- coeficiente do esquema <i>WUDS</i>
α^*	- variável definida na equação (III.42)
β	- coeficiente do esquema <i>WUDS</i>
β^*	- variável definida na equação (III.42)
ε	- porosidade
ϕ	- propriedade escalar geral
γ	- razão entre a velocidade da fase fluida e a da fase sólida
γ^*	- variável definida na equação (III.42)
γ_{ij}^*	- variável definida na equação (II.5)
η	- coordenada do domínio transformado, [L]
θ	- parâmetro ponderal
ρ	massa específica, [M/L ³]
ϖ	- variável definida na equação (III.22)
ξ	- coordenada do domínio transformado, [L]
ψ	- variável definida na equação (III.28)

Índices Inferiores

<i>C</i>	- refere-se à coluna de leito fixo do LMS
<i>D</i>	- refere-se à corrente de eluente
<i>Ex</i>	- refere-se à corrente de extrato
<i>F</i>	- refere-se à corrente de alimentação
<i>i, m, n</i>	- referem-se à espécie química
<i>j</i>	- refere-se à seção do LMS ou à zona do LMV
<i>k</i>	- refere-se à subseção do LMS
<i>o</i>	- refere-se à condição inicial das variáveis

- r - refere-se à direção radial
- Ra - refere-se à corrente de refinado
- vc - refere-se ao volume de controle
- z - refere-se à direção axial

e, w, s, n - pontos de localização da propriedade nas faces leste, oeste, sul e norte, respectivamente, do volume elementar

P, E, W, S, N - pontos de localização da propriedade no centro do volume elementar

RESUMO

A utilização de processos de separação por adsorção em escala industrial tem crescido nos últimos anos em diversas áreas com o advento de tecnologias avançadas, permitindo a obtenção de alta eficiência em comparação a outros métodos clássicos de separação. O leito móvel simulado é uma tecnologia de adsorção que utiliza os princípios dos sistemas contínuos contracorrente, maximizando as taxas de transferência de massa e propiciando uma melhor utilização das partículas adsorventes. Através do leito móvel simulado, consegue-se obter correntes de extrato e refinado de elevada pureza a partir de misturas de difícil separação.

O objetivo do presente trabalho é estudar a unidade de leito móvel simulado e simular seu comportamento através de um modelo matemático implementado em um programa computacional. O estudo envolve separações por adsorção de interesse industrial, tais como enantiômeros e carboidratos.

Na modelagem da unidade, utiliza-se o modelo *'plug flow'* com dispersão axial, considerando a real mudança dos pontos de admissão e coleta das correntes fluidas. As equações do modelo com suas respectivas condições de contorno e iniciais são resolvidas numericamente utilizando o Método de Volumes Finitos com arranjo co-localizado de variáveis e as funções de interpolação do esquema *'Weight Upstream Differencing Scheme'* (WUDS).

A influência de alguns fatores tais como vazão das correntes de entrada e saída da unidade, período de rotação das correntes, configuração dos leitos fixos, é analisada usando o algoritmo desenvolvido para os casos estudados. O desempenho do sistema é avaliado com base em critérios como pureza, recuperação, consumo de solvente e produtividade do adsorvente.

ABSTRACT

The use of separation processes for adsorption in industrial scale has been growing in the last years in several areas with the coming of advanced technologies, allowing the acquisition of high efficiency in comparison to other classical methods of separation. The simulated moving bed is an adsorption technology that uses the principles of the counter-current continuous systems, maximizing the rates of mass transfer and allowing the better use of the adsorbent particles. Through the simulated moving bed it is possible to obtain high purity in the extract and raffinate streams from mixtures of difficult separation.

The objective of the present work is to study the simulated moving bed and to simulate its behavior through a mathematical model implemented in a computer program. The study involves adsorption separations of industrial interest, such as enantiomers and carbohydrates.

In the modeling of the unit, it is used the plug flow with axial dispersion model, taking account the actual change of the admission and collection points of the unit streams. The model equations with respective boundary and initial conditions are numerically resolved using the Finite Volumes Method together with an arrangement of co-located variables and the interpolation functions based on the Weight Upstream Differencing Scheme (WUDS).

The influence of several variables such as inlet and exit flowrates of the unit, switching time and fixed beds configuration, is analyzed using the algorithm developed for the studied cases. The system performance is evaluated based on criterions as purity, recovery, solvent consumption and adsorbent productivity.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A capacidade de certas classes de sólidos porosos em adsorver seletivamente diferentes espécies químicas vem sendo amplamente explorada para separar componentes de uma mistura fluida. Esta propriedade caracteriza as chamadas separações ou processos adsortivos, que estão se tornando cada vez mais importantes, nestas últimas décadas, com aplicações na engenharia química e em áreas relacionadas ao meio ambiente, energia e biotecnologia (Rodrigues, 1997). Os processos adsortivos podem ser realizados com diferentes objetivos: purificação de efluentes, recuperação de solutos ou separação de componentes de uma mistura. A aplicação da adsorção como meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, enriquecidas com espécies as quais deseja-se recuperar, é o mais recente desenvolvimento desta operação unitária. Este crescente interesse sobre a separação por adsorção está ligado à capacidade dos sistemas adsortivos em efetuar separações importantes

onde a aplicação de algumas operações clássicas de separação não é eficaz.

Para um processo adsorptivo ser desenvolvido em escala comercial, faz-se necessária uma avaliação sobre uma série de critérios. Dentre os critérios importantes estão a disponibilidade e custo acessível do adsorvente adequado à separação, e o equipamento ou sistema a ser utilizado para efetuar a separação desejada. Sobre este último, dependendo da natureza da separação, associado ainda com a escala de produção, pode-se distinguir uma gama de sistemas adsorptivos. Processos de separação por adsorção em larga escala podem ser divididos em duas abrangentes classes: sistemas de batelada cíclica, nos quais o adsorvente é alternadamente saturado e regenerado de maneira cíclica, e sistemas de escoamento contínuo, geralmente envolvendo contatos contínuos contracorrente entre a corrente de alimentação e o adsorvente (fases fluida e sólida, respectivamente). Estes processos são ilustrados na Figura I.1.

Geralmente os processos desenvolvidos em escala industrial requerem operações contínuas. O processo de separação por adsorção pode ser conduzido continuamente em um equipamento contracorrente denominado unidade de leito móvel verdadeiro (LMV); ou ainda, por um apropriado projeto do sistema de escoamento da fase fluida na unidade, simular a circulação do adsorvente, tal qual em um processo em contracorrente, artifício este conhecido por unidade de leito móvel simulado (LMS). Um esquema das unidades é apresentado na Figura I.2.

O contato contracorrente conseguido através das unidades mencionadas maximiza a força motriz à transferência de massa e, por conseguinte, propicia uma maior eficiência na utilização da capacidade adsorptiva da fase sólida em comparação aos sistemas de contato entre as fases envolvidas em batelada. Sobre a aplicação destes processos contínuos, acentua-se sua atuação, por envolver uma engenharia mais complexa, na recuperação de produtos de alto valor agregado e em separações onde fatores tais como custo e durabilidade do adsorvente afetam fortemente a viabilidade econômica do processo. A Tabela I.1

ilustra alguns critérios para escolha entre os processos em batelada ou em LMS.

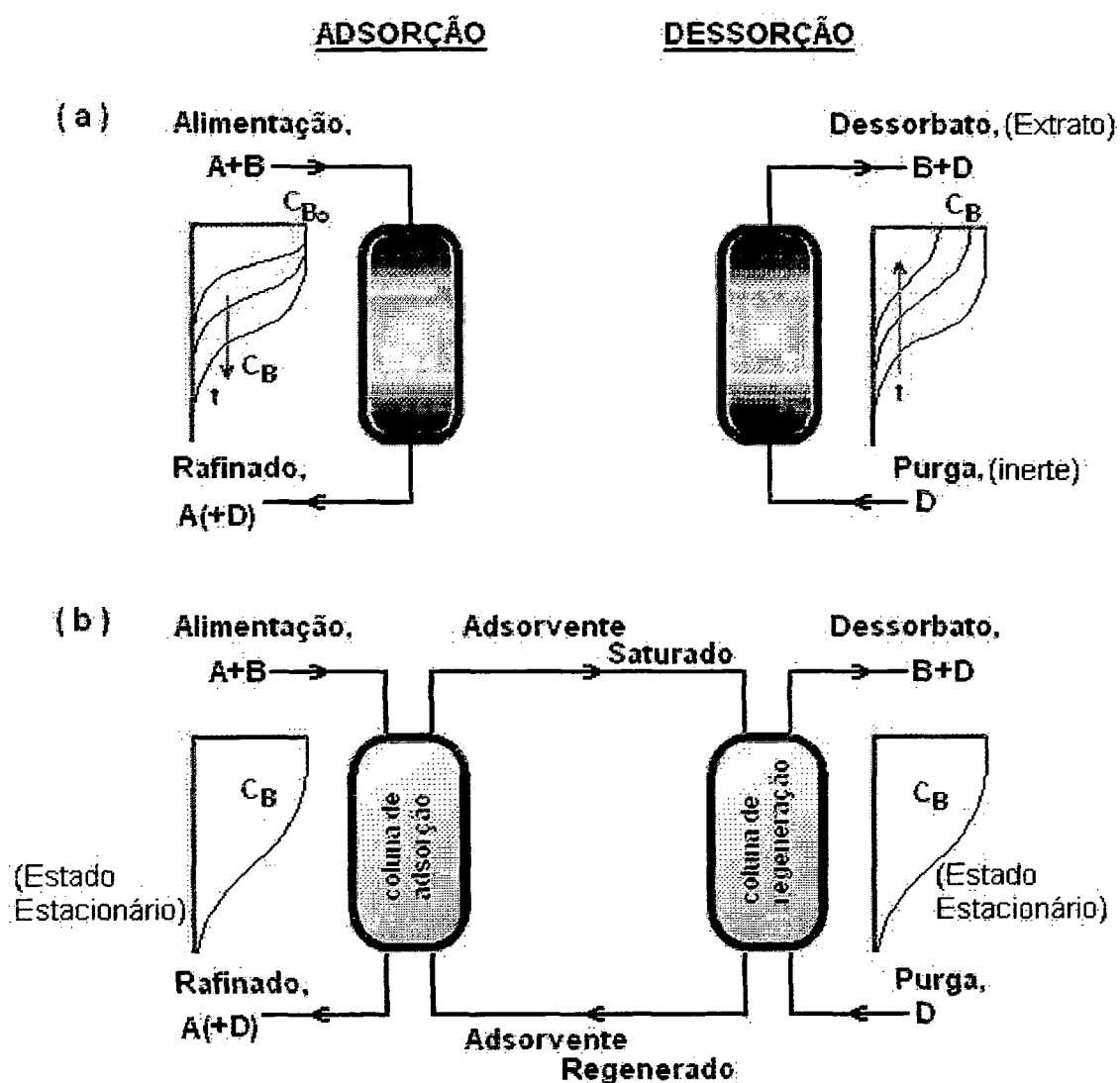


Figura I.1 – Representação de dois modos básicos de operação para processos de separação por adsorção; (a) operação em batelada cíclica, e (b) operação contínua contracorrente. São ilustrados os perfis de concentração nos leitos (B é a espécie mais fortemente adsorvida).

Tabela I.1 – Critérios para escolha entre os processos: batelada e LMS.(Lucena *et al.*, 1999)

Critérios	Baixo	Alto
fator de separação	LMS	batelada
escala de produção	batelada	LMS
custo de adsorvente	batelada	LMS
custo do eluente	batelada	LMS
valor do produto	LMS	batelada
complexidade de projeto	batelada	LMS

Particularmente, a unidade de leito móvel simulado oferece uma grande e importante vantagem sobre a unidade de leito móvel verdadeiro: sua forma de operação não requer o movimento da fase adsorvente. As dificuldades associadas ao escoamento da fase adsorvente são um sério inconveniente da tecnologia da unidade contracorrente verdadeira, e por esta razão, a utilização da tecnologia de leito móvel simulado para separação de compostos químicos nestes últimos anos tem se intensificado significativamente. No começo, a partir de 1961, quando tornava-se conhecida a concepção do leito móvel simulado, a sua aplicação limitava-se a algumas separações conhecidas como processos SORBEX. Estas separações incluíam os processos: PAREX, OLEX, EBEX e MOLEX (separação e/ou recuperação de compostos petroquímicos); e SAREX (recuperação de frutose de misturas de glucose e frutose) (Ruthven, 1984; Ruthven e Ching, 1989).

Atualmente a tecnologia de leito móvel simulado encontra-se aplicada em diversas outras áreas da engenharia química, a saber: biotecnologia, farmacologia e ainda química fina e indústria de cosméticos e perfumes (Charton e Nicoud, 1995). A crescente aplicabilidade desta técnica é justificada pela obtenção de alta eficiência em comparação a outros métodos clássicos de separação, principalmente quando baixos fatores de separação estão envolvidos.

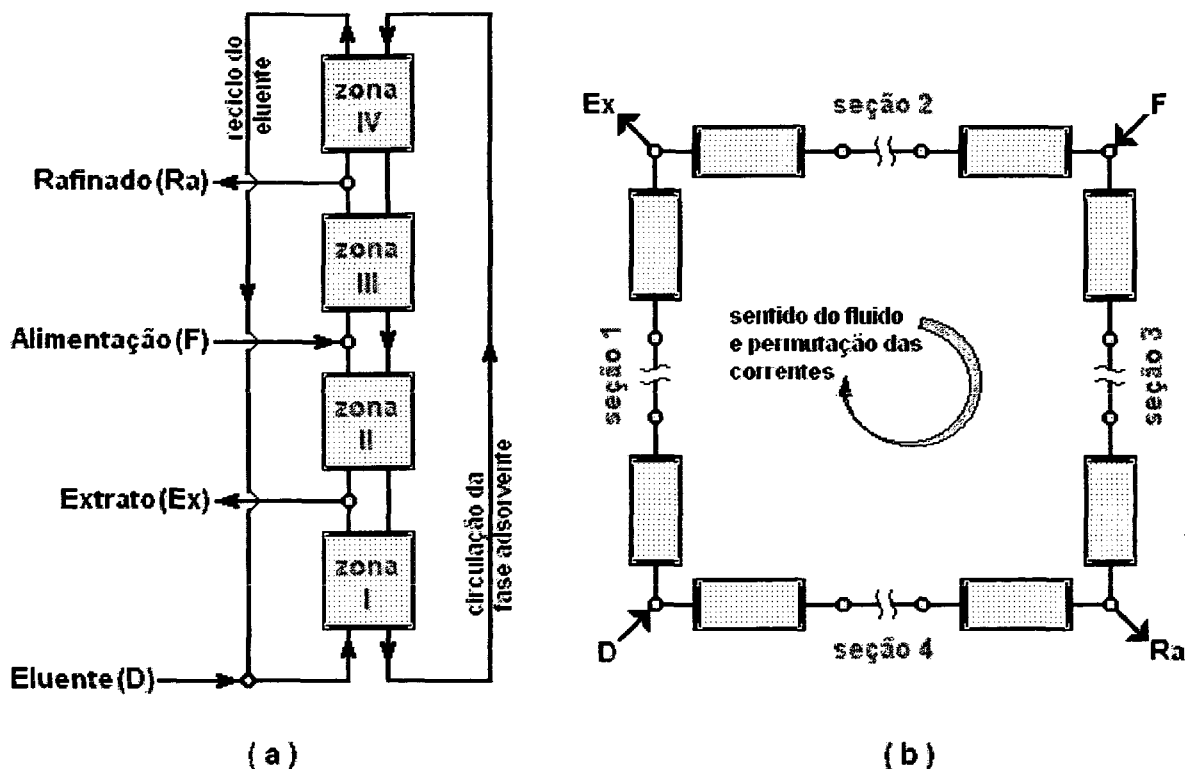


Figura I.2 – Processos contínuos contracorrente de separação; (a) Unidade de Leito Móvel Verdadeiro, e (b) Unidade de Leito Móvel Simulado.

O sucesso das separações realizadas por unidades de leito móvel simulado depende fortemente de dois aspectos: a escolha correta da fase estacionária e do eluente, e a escolha correta das condições de operação. De fato, como em qualquer processo adsorptivo, a dificuldade da separação é uma função da adsorptividade relativa dos componentes a serem separados e da ação do eluente sobre o adsorvente escolhido. Quanto ao segundo aspecto, devido a sua complexa configuração física, a experimentação em laboratório pode ser uma tarefa complicada e desgastante. Muitas técnicas vem sendo propostas para se conseguir condições de operação adequadas para a unidade de leito móvel simulado. Estas técnicas referem-se às ferramentas de modelagem e simulação dos fenômenos e processos envolvidos. Estas ferramentas são bastante atraentes e, de certa forma, muito importantes, tanto pela economia de

custo e tempo, como na obtenção de parâmetros para os quais o máximo desempenho da unidade seja alcançado.

Modelos matemáticos que representem corretamente, e com máxima fidelidade, os fenômenos físicos envolvidos são requeridos. Muitos avanços tem se conseguido na modelagem do leito móvel simulado para prever seu desempenho e obtenção dos perfis internos de concentração para uma dada condição de operação, como será visto no capítulo subsequente. Em geral, os modelos teóricos podem ser agrupados em duas categorias: aqueles que representam a verdadeira configuração de uma unidade de leito móvel simulado, e aqueles que representam uma unidade de leito móvel verdadeiro equivalente.

A abordagem feita neste trabalho refere-se à modelagem matemática de uma unidade de leito móvel simulado em sua verdadeira concepção, isto é, considerando a permutação das correntes de entrada e saída da unidade, nas colunas de leito fixo. Neste contexto, o modelo resultante compreende um conjunto de equações diferenciais parciais, com suas respectivas condições iniciais e de contorno, e algumas equações algébricas decorrentes de balanços globais na unidade, que tornam sua resolução analítica impraticável. A experimentação numérica, isto é, a simulação numérica, é então empregada. O método numérico escolhido para a resolução das equações diferenciais do modelo da unidade é o Método de Volumes Finitos. Dentre outros métodos numéricos, o Método de Volumes Finitos destaca-se por garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto a nível elementar como global, isto porque as equações algébricas aproximadas são obtidas através de balanços de conservação das propriedades envolvidas no volume elementar. Neste trabalho emprega-se o sistema de coordenadas generalizadas coincidentes com as fronteiras, apesar da geometria do domínio físico envolvido ser relativamente simples, para tornar o algoritmo computacional flexível e robusto. A malha computacional empregada é estruturada, ou seja, os pontos discretos seguem uma regra de formação, e a disposição das variáveis na malha segue o arranjo de variáveis co-localizadas.

O objetivo do presente trabalho é estudar a unidade de leito móvel simulado e corroborar um algoritmo numérico desenvolvido para resolução do modelo matemático proposto. Com a validação numérica do algoritmo, pode-se utilizá-lo para prever o comportamento e o desempenho de unidades de leito móvel simulado para diferentes separações, condições de operação e arranjos físicos da unidade.

O texto da dissertação está disposto em cinco capítulos. É descrita à seguir uma pequena abordagem do conteúdo presente nos capítulos seguintes.

✓ Capítulo II. Revisão Bibliográfica.

Neste capítulo é apresentada uma revisão das características relevantes dos dois modos de operação contínuos contracorrente citados, com especial referência ao leito móvel simulado. É realizada uma revisão bibliográfica enfatizando alguns importantes aspectos de projeto e desempenho da unidade de leito móvel simulado, assim como as aplicações desta tecnologia na separação de alguns compostos. São apresentadas algumas considerações sobre a metodologia numérica empregada.

✓ Capítulo III. Formulação Matemática e Numérica.

As equações do modelo matemático de uma unidade de leito móvel simulado são mostradas neste capítulo. Juntamente com as equações, as condições iniciais e de contorno, e algumas hipóteses e considerações sobre o modelo proposto são indicadas.

Neste capítulo é ainda apresentado o procedimento numérico adotado neste trabalho, que compreende a transformação do sistema de coordenadas cilíndricas do modelo matemático da unidade para o sistema de coordenadas generalizadas, a sua posterior discretização, e por fim a obtenção do sistema de equações algébricas aproximadas utilizando o Método de Volumes Finitos.

✓ Capítulo IV. Resultados e Análises.

Este capítulo apresenta os resultados obtidos numericamente através do algoritmo desenvolvido. Estes resultados são comparados com outros resultados numéricos e experimentais a fim de verificar a validade do algoritmo computacional. Paralelamente são realizadas análises sobre os resultados, explorando alguns aspectos característicos de uma unidade de leito móvel simulado para os casos estudados: a separação de enantiômeros e a separação de carboidratos.

✓ Capítulo V. Conclusões e Sugestões.

As conclusões e considerações finais estão presentes neste capítulo, juntamente com algumas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A tecnologia de leito móvel simulado surgiu como uma alternativa de processo por adsorção contínuo contracorrente sem a necessidade do movimento da fase sólida presente. Esta característica de operação foi fundamental para que atualmente grande parte das aplicações industriais e pesquisas, a nível experimental, nesta área escolhessem esta tecnologia, principalmente quando se trata de recuperar produtos de alto valor agregado com baixos fatores de separação. Muitos estudos e desenvolvimento de novas separações vem sendo realizados utilizando unidades de leito móvel simulado. Neste capítulo, a concepção, a modelagem e aplicações desta potencial tecnologia, além de algumas considerações sobre a metodologia numérica são apresentados.

II.1 Leito Móvel Verdadeiro

Uma unidade de leito móvel verdadeiro (quatro seções) é esquematizada na Figura II.1. As fases fluida e sólida escoam em direções opostas. O fluido escoando para fora da zona IV é reciclado para zona I, enquanto o sólido saindo da zona I é reciclado para zona IV. As correntes de entrada – eluente e alimentação – e de saída – extrato e refinado – do sistema dividem a unidade em quatro zonas, cada qual desempenhando uma função específica.

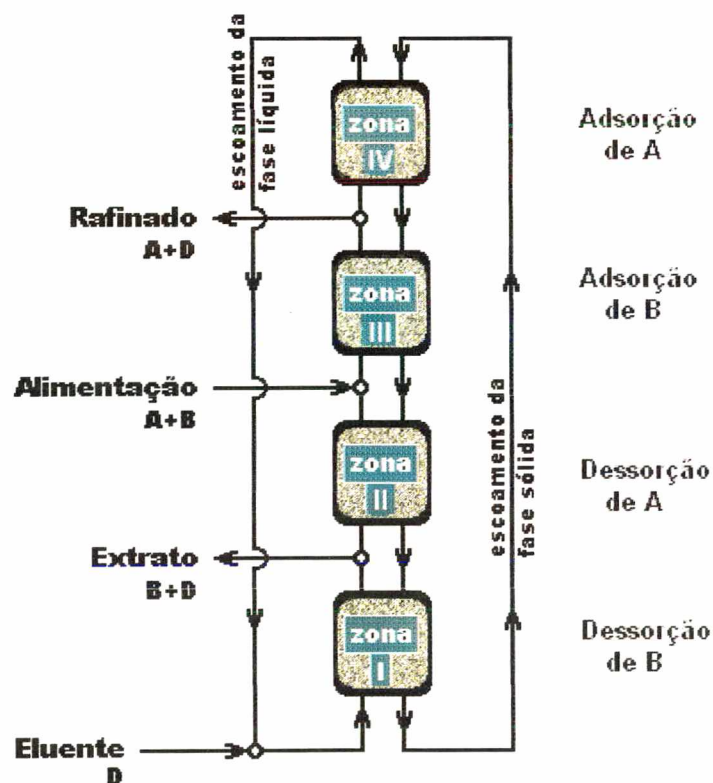


Figura II.1 – Unidade de Leito Móvel Verdadeiro.

A zona I, entre os nós das correntes de eluente e de extrato, permite a regeneração do sólido. Sua função é a dessorção da espécie química mais retida – representada como espécie *B* – da fase sólida. A fase fluida, constituída por eluente puro, que dá entrada no início desta zona, vai

dessorver a espécie *B* da fase sólida, sendo esta em parte retirada do sistema na corrente de extrato.

Na zona II, entre os nós das correntes de extrato e de alimentação, ocorre a dessorção da espécie menos retida – representada como espécie *A*. O sólido presente no fim desta zona contém ambos os componentes – *A* e *B*, visto que esteve em contato com a entrada da corrente de alimentação. Como a espécie *B* é mais retida do que a espécie *A*, é possível promover a quase completa dessorção de *A*, impedindo a contaminação do extrato por esta espécie.

A zona III, entre os nós das correntes de alimentação e de refinado, é a zona de adsorção da espécie *B*, isto é, o componente mais fortemente retido. O sólido presente no fim desta zona contém preferencialmente a espécie *A*. Desta forma, como a espécie *B* é mais retida, é possível retirar grande quantidade desta espécie da fase fluida, impedindo a contaminação na corrente do refinado, rica no componente *A*.

Finalmente, a zona IV, situada entre os nós das correntes de refinado e de eluente, é a zona de regeneração do eluente. Sua função é adsorver a espécie menos retida. O sólido presente no fim desta zona encontra-se isento das espécies *A* e *B*, permitindo assim que grande quantidade do componente *A* seja retirada da fase fluida, possibilitando a utilização desta como eluente na zona I.

Para o processo operar adequadamente permitindo uma boa separação, com cada seção executando suas funções, a seleção adequada das vazões de fluido e de sólido em cada zona é de fundamental importância. Algumas restrições devem ser satisfeitas para recuperar a espécie *A*, menos adsorvida, na corrente de refinado, e a espécie *B*, mais adsorvida, na corrente de extrato. Estas restrições são expressas em termos de fluxos líquidos das espécies em cada zona. Na zona I, a espécie mais retida deve mover-se no sentido da fase fluida; na zona II, a espécie menos retida deve mover-se no sentido da fase fluida; na zona III, o fluxo líquido da espécie mais retida deve ser no sentido da fase adsorvente; e finalmente, na zona IV, o fluxo líquido da espécie menos retida deve ser no

sentido da fase adsorvente. Estas restrições podem ser matematicamente representadas da seguinte forma:

$$Q_I c_{BI} > Q_S q_{BI} \quad (\text{II.1})$$

$$Q_{II} c_{AII} > Q_S q_{AII} ; Q_{II} c_{BII} < Q_S q_{BII} \quad (\text{II.2})$$

$$Q_{III} c_{AIII} > Q_S q_{AIII} ; Q_{III} c_{BIII} < Q_S q_{BIII} \quad (\text{II.3})$$

$$Q_{IV} c_{AIV} < Q_S q_{AIV} \quad (\text{II.4})$$

onde Q_j (com $j = I, II, III, IV$) é a vazão volumétrica da fase fluida nas diferentes zonas da unidade de leito móvel verdadeiro, Q_S é a vazão volumétrica da fase sólida, c_{ij} (com $i = A, B$) é a concentração mássica da espécie i na fase fluida para zona j , e q_{ij} é a concentração mássica da espécie i na fase sólida para zona j .

As mesmas restrições podem ser expressas alternativamente em termos das velocidades das fases fluida e sólida. Definindo o parâmetro adimensional,

$$\gamma_{ij}^* = \gamma_j \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{c_{ij}}{q_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

onde γ_j é a razão entre a velocidade da fase fluida e da fase sólida ($\gamma_j = \frac{v_j}{u_s}$)

na zona j e $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ é a razão entre os volumes das fases fluida e sólida. As restrições definidas anteriormente aparecem como representadas nas equações (II.6) a (II.9).

$$\gamma_{BI}^* > 1 \quad (\text{II.6})$$

$$\gamma_{BII}^* < 1 ; \gamma_{AII}^* > 1 \quad (\text{II.7})$$

$$\gamma_{BIII}^* < 1 ; \gamma_{AIII}^* > 1 \quad (\text{II.8})$$

$$\gamma_{AIV}^* < 1 \quad (\text{II.9})$$

A escolha correta das vazões das fases para encontrar os sentidos adequados dos fluxos líquidos das espécies em cada zona é crucial na operação da unidade de leito móvel verdadeiro.

Outras configurações de unidades de separação por adsorção de leito móvel verdadeiro são possíveis, mas a apresentada na Figura II.1 é a mais eficiente e geralmente adotada nos principais processos (Ruthven e Ching, 1989).

II.2 Movimento do Sólido

As dificuldades associadas ao movimento da fase sólida constituem a principal desvantagem da tecnologia de leito móvel verdadeiro. Os problemas principais no uso da verdadeira operação contínua contracorrente são (Liapis e Rippin, 1979):

- ✓ complexidade mecânica do equipamento;
- ✓ atrito das partículas adsorventes;
- ✓ limitações na faixa de tamanho de partículas para evitar excessiva queda de pressão;
- ✓ escoamento não uniforme das fases fluida e sólida;
- ✓ contaminação entre as zonas do equipamento devido à estrutura porosa e granular do sólido.

Um caminho alternativo para se obter uma circulação do sólido adsorvente é a fluidização, sendo os leitos fluidizados comumente usados em processos de adsorção contracorrente (Ruthven e Ching, 1989). Apesar disso, os leitos fluidizados enfrentam o inevitável problema de ‘*backmixing*’

das partículas, o qual reduz sobremaneira a eficiência do processo. Para solucionar o problema de ‘*backmixing*’, alguns sistemas alternativos foram desenvolvidos, como os leitos pulsantes e o leito fluidizado estabilizado magneticamente. No trabalho de Ruthven e Ching (1989), pode-se obter referências de alguns trabalhos cujas técnicas utilizadas para o fracionamento adsorptivo são as duas formas contracorrentes indicadas acima.

II.3 Leito Móvel Simulado

O desenvolvimento da tecnologia de leito móvel simulado surgiu por razões práticas: devido a problemas operacionais associados com a circulação do sólido em unidades de leito móvel verdadeiro. A unidade de leito móvel simulado compartilha das mesmas vantagens de uma unidade de leito móvel verdadeiro em termos de eficiência de separação, sem, no entanto, requerer o movimento da fase sólida. Em uma unidade de leito móvel simulado, a fase fluida circula através de um certo número de colunas de leito fixo empacotadas com o adsorvente sólido. A operação contracorrente é simulada pelo movimento simultâneo na unidade, das correntes de entrada e saída – correntes de alimentação, de eluente, de refinado e de extrato – em intervalos fixos de tempo, chamados tempos de permutação (t^*), na direção do escoamento da fase fluida (Borges da Silva e Guelli Ulson de Souza, 1999). Esta sistemática pode ser melhor ilustrada na Figura II.2.

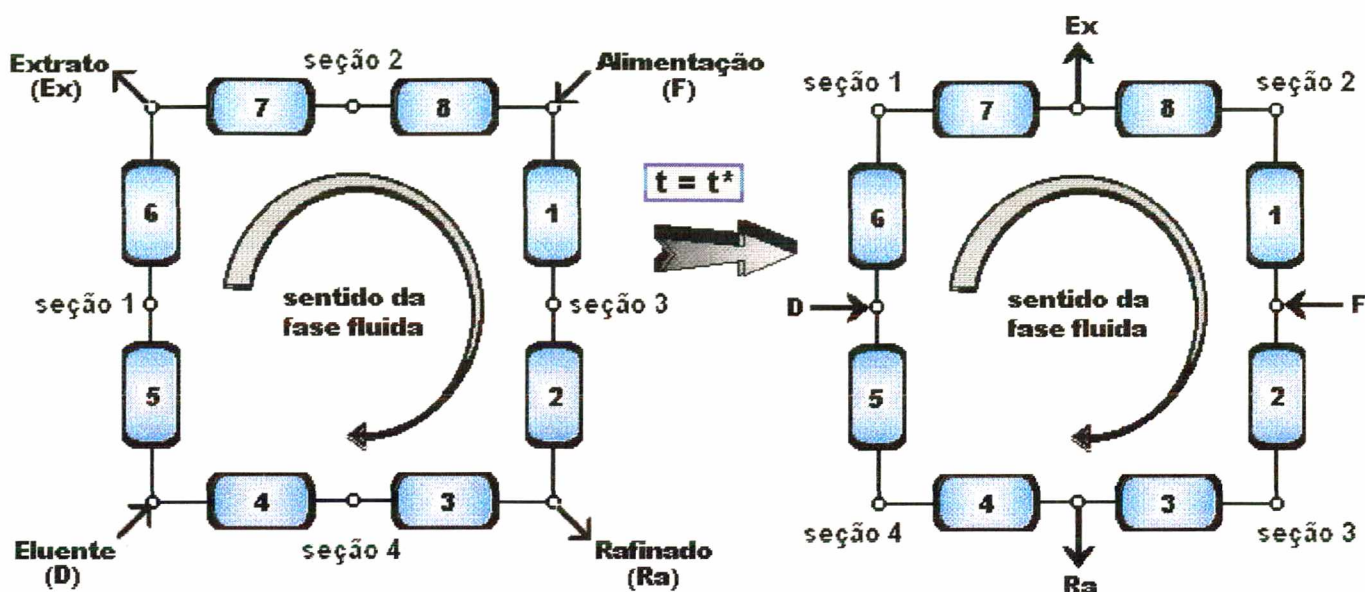


Figura II.2 – Unidade de leito móvel simulado; esquema representativo da permutação das correntes de admissão e coleta na unidade.

Muito embora existam outras configurações onde a tecnologia de leito móvel simulado está presente, como a configuração de leito móvel simulado de três seções esquematizada na Figura II.3.a, ou o sistema mostrado na Figura II.3.b composto por uma seqüência de colunas alternadas em um sistema de adsorção contracorrente periódico, a configuração de leito móvel simulado de quatro seções é a mais amplamente empregada nas diversas aplicações industriais atuais.

No sistema mostrado na Figura II.2, o adsorvente está contido em colunas idênticas conectadas em série denominadas subseções. A unidade é dividida em quatro seções: seção 1, entre a entrada de eluente e retirada do extrato; seção 2, entre os pontos de retirada de extrato e da alimentação; seção 3, entre os pontos de alimentação e de retirada do refinado; e a seção 4 entre os pontos de retirada de refinado e de recirculação do eluente. O artifício utilizado para simular o escoamento contracorrente das fases acarreta em um deslocamento, a cada tempo de permutação, das seções 1, 2, 3 e 4 ao longo da unidade. O sistema de leito móvel simulado de quatro seções é formalmente equivalente ao sistema

verdadeiro contracorrente esquematizado na Figura II.1, sendo as funções de cada uma das referidas seções do leito móvel simulado equivalentes àsquelas desempenhadas pelas zonas do leito móvel verdadeiro, na mesma posição.

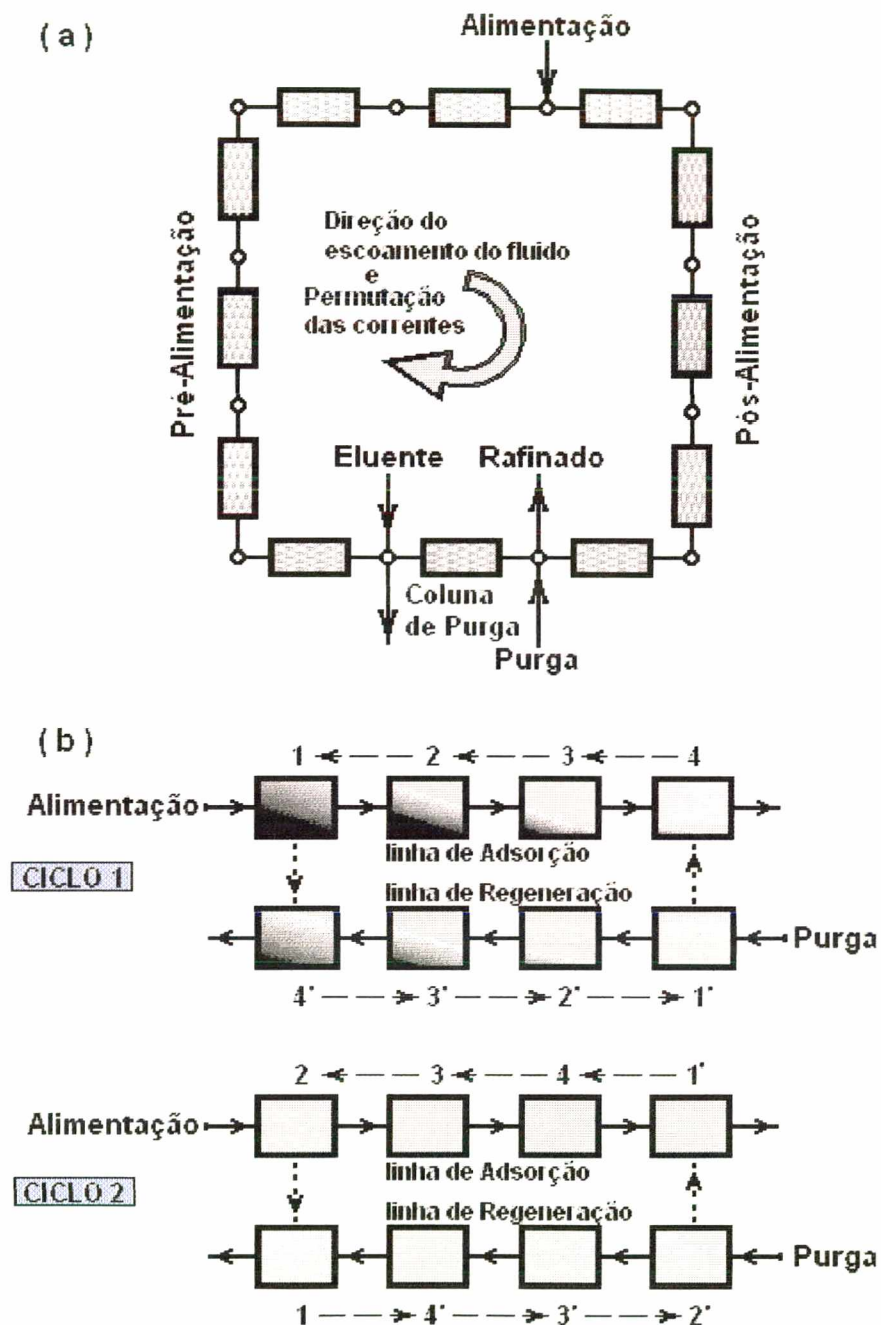


Figura II.3 – Diagrama esquemático de sistemas contracorrente simulado: (a) leito móvel simulado com três seções; (b) seqüência de colunas permutadas. (Ruthven e Ching, 1989)

A equivalência entre as duas unidades de leito móvel – verdadeiro e simulado – pode ainda ser estabelecida através de algumas relações de caráter geométrico e cinemático:

♦ a velocidade do sólido na unidade de leito móvel verdadeiro corresponde na configuração de leito móvel simulado à velocidade média dada pela razão entre o comprimento de uma subseção e o tempo de permutação das correntes externas. Matematicamente,

$$u_S = \frac{L_C}{t^*} \quad (\text{II.10})$$

♦ a velocidade relativa entre as duas fases deve ser a mesma em ambas as unidades, ou seja,

$$v_j^{LMS} = v_j^{LMV} + u_S \quad (\text{II.11})$$

♦ comprimento de uma zona na unidade de leito móvel verdadeiro é igual a soma do comprimento das subseções em uma seção na unidade de leito móvel simulado,

$$L_j = n_j L_C \quad (\text{II.12})$$

Estas relações de equivalência, as quais permitem encontrar uma dada condição de operação em um leito móvel verdadeiro correspondente a uma outra operação em um leito móvel simulado, tornam-se importantes a medida em que algumas facilidades podem aparecer pelo tratamento de uma unidade de leito móvel simulado como uma unidade de leito móvel verdadeiro. Isto será abordado mais adiante.

Assim como na unidade de leito móvel verdadeiro, para realizar a separação adequada de duas espécies, por exemplo, com cada seção da unidade de leito móvel simulado atendendo às funções expostas

anteriormente, as restrições já impostas – equações (II.1) a (II.4) – de fluxo líquido de cada espécie em cada seção, de forma a recuperar o componente mais adsorvido no extrato e o menos adsorvido no refinado, devem ser satisfeitas (Figura II.4). Apenas deve-se atentar que, para o caso do leito móvel simulado, as variáveis Q_S e u_S são referenciadas como ‘pseudo-vazão’ mássica e ‘pseudo-velocidade’ da fase adsorvente, respectivamente, visto que esta fase na verdade se encontra fixa na coluna. Pela equação (II.10), tem-se para o leito móvel simulado,

$$Q_S = \frac{V_C(1-\varepsilon)}{t^*} \quad (\text{II.13})$$

onde V_C é o volume de uma subseção.

A adequada operação do leito móvel simulado envolve portanto a definição das vazões da fase fluida nas diferentes seções e da ‘pseudo-vazão’ da fase sólida através da escolha do período de rotação das correntes de entrada e saída (tempo de permutação). O período de rotação, inversamente proporcional a ‘pseudo-velocidade’ da fase sólida, influencia simultaneamente o fluxo dos componentes nas quatro seções do leito móvel simulado. A diminuição do período de rotação aumenta a ‘pseudo-velocidade’ do sólido adsorvente, incrementando o fluxo dos componentes no sentido contrário ao da fase fluida, enquanto que seu aumento incrementa esse fluxo no sentido da fase fluida.

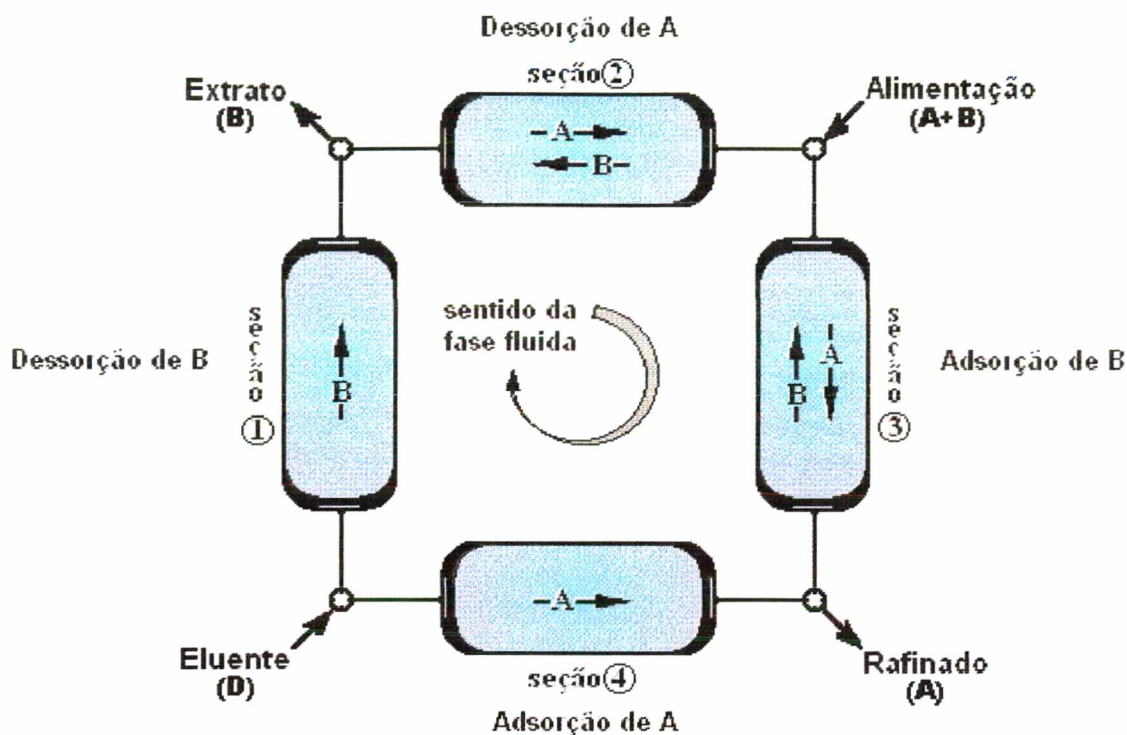


Figura II.4 – Unidade de Leito Móvel Simulado. Funções e restrições de fluxos das espécies das quatro seções da unidade.

II.4 Aplicações e Estudos da Tecnologia de Leito Móvel Simulado

A concepção do leito móvel simulado começou a ser conhecida a partir de 1961, quando surgiu a primeira patente sobre esta tecnologia pela *Universal Oil Products (UOP)*. Conhecida como tecnologia SORBEX, uma ‘família’ de processos foi desenvolvida pela *UOP* para uma variedade de separações industrialmente importantes, entre elas (Ruthven, 1984):

- ♦ Processo PAREX, separação de para-xileno de uma mistura composta de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C_8);

- ♦ Processo EBEX, separação de etilbenzeno de uma mistura composta de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C₈);
- ♦ Processo MOLEX, separação de alcanos lineares de alcanos ramificados e/ou cíclicos;
- ♦ Processo OLEX, separação de olefinas de parafinas;
- ♦ Processo SAREX, separação de frutose de uma mistura de açúcares.

Todos os processos SORBEX operam em fase líquida, mas a princípio poderiam também ser aplicados para um sistema em fase gasosa (Ruthven, 1984). O esquema representado na Figura II.5 mostra como é a configuração do leito móvel simulado utilizado nos processos SORBEX. A fase adsorvente está contida em apenas uma coluna de leito fixo, a qual, pelo menos hipoteticamente, é dividida em um número de subseções. O movimento do sólido é realizado por meio de uma válvula rotatória que periodicamente permite a permutação das linhas de alimentação, de eluente, de refinado e de extrato ao longo do leito. No esquema ainda observa-se uma bomba de recirculação que deve ser controlada para circular o líquido na vazão correta correspondente a sua posição no leito.

A escolha do sólido adsorvente e do eluente é crucial para a viabilidade econômica dos processos. Na unidade de LMS – processos SORBEX – consegue-se a separação de duas espécies químicas com baixos fatores de separação (ou a separação de apenas um componente de uma mistura) em duas correntes. Cada corrente, a princípio, contém uma das espécies mais o eluente. Através da utilização de colunas de destilação, o eluente é separado das espécies, possibilitando o seu reaproveitamento no processo. Um ponto relevante então é a facilidade com que o eluente é separado dos produtos de extrato e refinado. Estudos revelam (Storti *et al.*, 1989) que a menor vazão do eluente necessária para se conseguir a pureza dos produtos e o menor consumo do adsorvente empregado ocorre quando o eluente é mais fortemente adsorvido que o produto da corrente de refinado, e menos fortemente que o produto da

corrente de extrato, isto é, possui uma adsortividade ‘intermediária’. Storti *et al.* (1989) mostraram que quando uma espécie de uma mistura binária é desejada, o uso de um eluente, cujo valor da adsortividade seja tão próximo quanto possível daquela espécie, acarreta em um enriquecimento máximo da corrente desta espécie – refinado ou extrato. É, portanto, essencial na separação por adsorção utilizando este tipo de processo a apreciação conjunta do adsorvente e do eluente, e não simplesmente da ação do adsorvente sobre as espécies envolvidas.

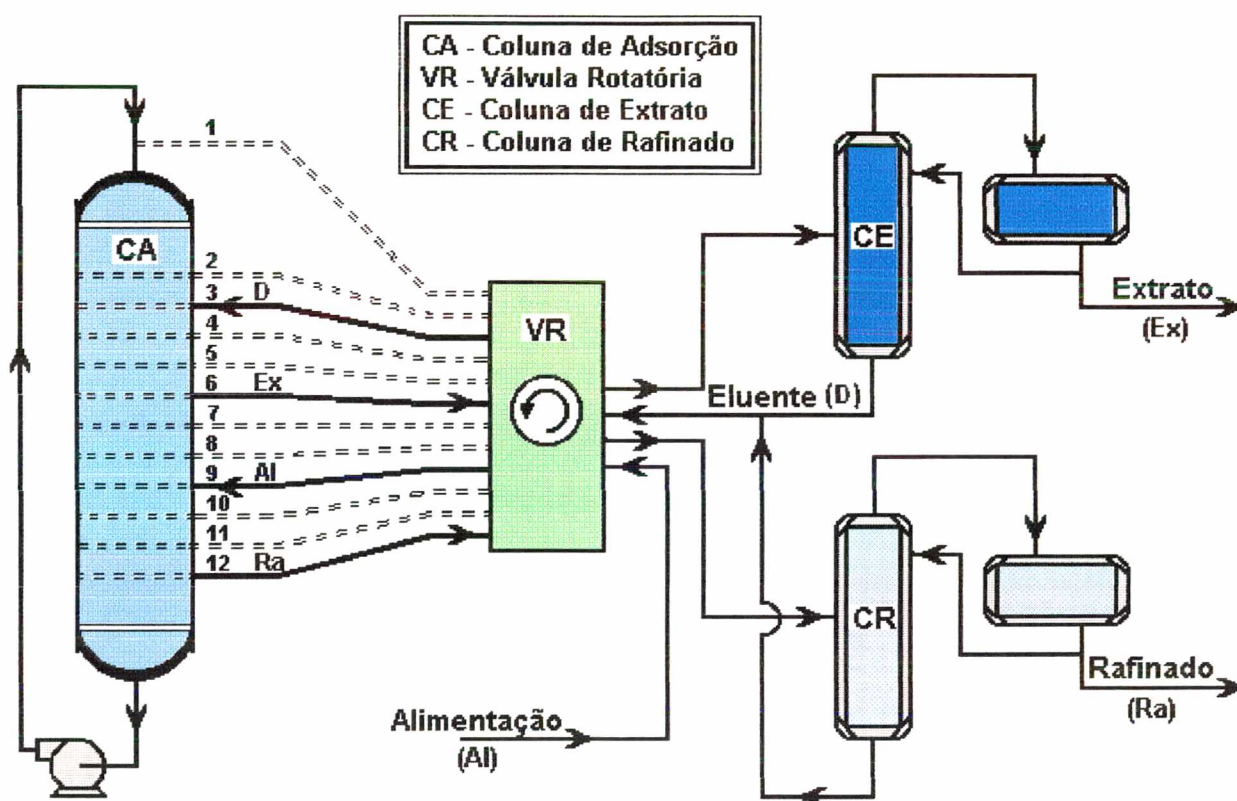


Figura II.5 – Esquema representativo do sistema contracorrente simulado dos processos SORBEX.

Alguns aspectos sobre os processos SORBEX são descritos a seguir, e com eles algumas indicações de trabalhos publicados nesta linha de pesquisa.

Uma das primeiras e provavelmente a mais importante aplicação da tecnologia SORBEX é a separação dos isômeros de xilenos (Ruthven, 1984). Com volatilidades bastante próximas – exceto o *o*-xileno – a separação de isômeros de xilenos por meio da destilação torna-se inviável (Tabela II.1). O processo PAREX, a mais bem sucedida aplicação industrial do LMS, produz *p*-xileno com alta pureza a partir de misturas de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono, enquanto o processo EBEX trata da recuperação de etilbenzeno. Embora tenha sido demonstrada a alta eficiência deste último processo, uma unidade em grande escala ainda não foi construída (Ruthven e Ching, 1989).

Os dois processos usam como adsorvente várias formas catiônicas de zeólitas *X* ou *Y* com o emprego tanto do tolueno como do *p*-dietilbenzeno como eluente. O eluente *p*-dietilbenzeno é menos volátil que os xilenos tal que na separação por destilação, o eluente é recuperado como produto de fundo. Como o eluente está geralmente em excesso, isto reduz o calor despendido na coluna de destilação, acarretando em um processo mais econômico.

Tabela II.1 – Propriedades físicas dos isômeros aromáticos C₈.

	Ponto de ebulição (°C)	Volatilidade Relativa a 138 °C
Etilbenzeno	136,2	1,056
<i>p</i> -xileno	138,4	1,00
<i>m</i> -xileno	139,1	0,981
<i>o</i> -xileno	144,4	0,855

Alguns detalhes sobre estes processos, como possíveis combinações de adsorvente e eluente, e perfis de concentração experimentais em estado estacionário, podem ser encontrados em Ruthven (1984).

A separação de isômeros aromáticos C₈ é assunto de pesquisa de alguns estudiosos, que buscam alternativas para os processos indicados acima. Mazzotti (1997) construiu e operou um novo esquema conceitual

de LMS, em escala piloto, tal qual como mostrado na Figura II.2, sem a recirculação do eluente, caracterizada por um baixo número de colunas (6) e ainda operando em fase gasosa, diferentemente dos processos SORBEX. Nesta unidade piloto foi adotada uma configuração 2-1-2-1, que indica duas colunas entre as correntes de eluente e de extrato, uma coluna entre as correntes de extrato e de alimentação, duas colunas entre as correntes de alimentação e de refinado, e uma coluna entre as correntes de refinado e de eluente. Esta notação é utilizada em todas as representações deste trabalho. Utilizando isopropilbenzeno como eluente e zeólitas KY como adsorvente, Mazzotti (1997) conseguiu alta pureza de separação tanto para *p*-xileno como para *m*-xileno. Este último foi obtido através de mudanças nas condições de operação. A comparação entre a operação em fase líquida e fase vapor na separação de aromáticos C₈ foi avaliada por Storti *et al.* (1989). Neste estudo, Storti *et al.* (1989) examinaram o efeito do ‘*hold up*’ sobre a separação, e verificaram que a operação em fase vapor produzia significativa economia de adsorvente em comparação a uma análoga unidade operada em fase líquida. Outros efeitos como eficiência na transferência de massa e dispersão axial não puderam ser analisados no trabalho de Storti *et al.* (1989), já que desenvolveram a modelagem do LMS através da teoria de modelos de equilíbrio.

Azevedo *et al.* (1997), através de simulação numérica, estudaram, para a separação de *p*-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos C₈, o efeito da variação de algumas variáveis operacionais como vazão de reciclo e tempo de permutação. Azevedo *et al.* (1997) observaram que existem combinações de condições operacionais onde a pureza e a recuperação do *p*-xileno são maximizadas.

O processo MOLEX refere-se à separação de hidrocarbonetos lineares de hidrocarbonetos ramificados/cíclicos. Neste sistema SORBEX, é utilizada zeólita 5A (peneira molecular) como adsorvente. Os fatores de separação envolvidos neste processo são relativamente grandes, e então torna-se discutível se esta separação, utilizando uma unidade do tipo

SORBEX, cujo custo e complexidade são visíveis, é justificada pela redução do consumo de adsorvente ou da taxa de eluente circulado.

Outra separação de hidrocarbonetos foi estudada recentemente por Mazzotti *et al.* (1996a). Neste trabalho Mazzotti *et al.* (1996a) investigaram a separação de algumas misturas de parafinas com cinco (C₅) e seis (C₆) carbonos em uma unidade piloto de leito móvel simulado. O esquema conceitual concebido foi uma unidade de LMS de três seções com ciclo aberto e apenas seis colunas, com uma configuração 2-2-2. Este desenvolvimento está relacionado com o projeto de otimização do sistema considerado. O processo operava em fase vapor e utilizava zeólita 5A e *n*-pentano como fase adsorvente e eluente, respectivamente. O desempenho de separação obtido, do ponto de vista de aplicabilidade industrial, em termos de pureza das correntes de saída e de outros índices de desempenho como a produtividade e quantidade de adsorvente e eluente necessária, foi promissor na opinião do autor.

O processo SAREX, o mais recente processo SORBEX desenvolvido, objetiva a separação de frutose da mistura composta de frutose e glucose. Nesta separação, resinas de troca catiônica ou zeólitas (X ou Y) na forma Ca²⁺ podem ser usadas como adsorvente, em vista da capacidade da frutose em se complexar com íons Ca²⁺. Como eluente, é utilizada a água. Frutose é o produto da corrente de extrato, e a glucose, e alguns outros polissacarídeos comumente presentes na alimentação, que não são significativamente adsorvidos, são retirados na corrente de refinado. Neste processo, tal como no processo MOLEX, é discutível a aplicação da sofisticada tecnologia SORBEX, visto que os adsorventes indicados possuem razoavelmente alta seletividade e, em geral, o produto final (a frutose) altamente puro não é condição obrigatória. Desta forma, como a demanda de separação não é suficientemente rigorosa, não é explorado todo o potencial que esta tecnologia pode oferecer.

A separação de frutose e glucose foi extensivamente estudada por Ching e Ruthven (1985a), onde uma série de publicações, compreendendo investigações sobre parâmetros de projeto de unidades de LMS, fatores

controladores do comportamento dos sistemas, bem como validação de modelos matemáticos utilizando unidades pilotos, foi realizada (Ching e Ruthven, 1985a, b, c, 1996).

Muitos outros trabalhos tem seguido esta linha de pesquisa, a separação de misturas de carboidratos. Ching *et al.* (1992) estudaram a separação contínua de três misturas de carboidratos, a saber: frutose-dextran, rafinose-dextran, e frutose-rafinose, em leito móvel simulado com três seções e com quatro seções, com sílica gel como adsorvente e água deionizada como eluente. Kubota *et al.* (1989) apresentaram resultados experimentais e numéricos para a separação da mistura aquosa de sorbitol-glucose. Neste trabalho, Kubota *et al.* (1989) avaliaram o efeito do ‘backmixing’ na separação em uma unidade de LMS. Navarro *et al.* (1997) utilizaram uma planta piloto de LMS para a separação binária de frutose e glucose. Navarro *et al.* (1997) ainda, através de simulação numérica, propuseram um novo esquema de LMS com três correntes de saída: uma corrente de refinado e duas correntes de extrato, para propiciar a separação de uma mistura terciária – manitol-sorbitol-xilitol.

O interesse sobre estas separações muitas vezes está relacionado com as isotermas de equilíbrio das substâncias envolvidas. Devido às isotermas destas espécies químicas serem essencialmente lineares sobre uma ampla faixa de concentração, a sua separação em unidades de LMS simplifica consideravelmente certas análises teóricas, de caráter global, sobre a unidade. Com isso a compreensão e interpretações de fenômenos associados ao LMS e ainda a otimização de projeto desta unidade ficam facilitados. Hidajat *et al.* (1986), por exemplo, utilizaram a separação de frutose de glucose para estudar o efeito da subdivisão do leito adsorvente em uma unidade do tipo SORBEX.

Uma das aplicações mais recentes da tecnologia de LMS relaciona-se à tecnologia quiral. Ruthven e Ching (1989) já previam, com o aumento do interesse nesta época sobre a produção de fármacos e outros bioprodutos – muitos dos quais envolvendo separações complicadas –, a aplicação de processos de separação contínuos contracorrente, em média

escala, na recuperação de produtos de alto valor agregado. A separação de enantiômeros é um ponto importante, particularmente no campo relacionado à saúde. É conhecido que os isômeros podem exibir valores terapêuticos completamente diferentes, e até opostos, e por esta razão há grande interesse de companhias farmacêuticas na separação de isômeros para o desenvolvimento de novos medicamentos (Guest, 1997).

Devido aos baixos fatores de separação envolvidos, a obtenção de compostos enantiomericamente puros por técnicas convencionais, como a cromatografia de eluição, é difícil, e portanto, a cromatografia em LMS aparece como uma técnica promissora para produção industrial de isômeros ópticos. A garantia de uma maior e mais eficiente utilização do adsorvente, o fornecimento de espécies mais concentradas e ainda ser um processo contínuo e rápido são três das principais vantagens da unidade de LMS (Zhong e Guiochon, 1997). Um dos inconvenientes apontado por Zhong e Guiochon (1997) na aplicação desta tecnologia na indústria farmacêutica seria o grau de complexidade do projeto do LMS, sua operação e otimização.

É importante destacar que, com esta nova aplicação, ocorreu uma mudança na configuração física de uma unidade industrial de LMS, passando daquela utilizada pelos processos SORBEX para aquela mostrada na Figura II.2, isto é, um conjunto de leitos fixos conectados em série segmentados por válvulas e correntes de admissão e coleta.

Com este crescente interesse nesta área, trabalhos vem sendo publicados reportando aplicações do LMS do laboratório para escala industrial. Alguns recentes exemplos de separação de enantiômeros por cromatografia em LMS são:

- ✓ 1,1'-bi-2-naftol em 3,5-dinitrobenzoil fenilglicina incorporado à sílica gel, usando heptano-isopropanol como eluente (Pais *et al.*, 1997a, b);
- ✓ medicamento racêmico em *Chinalpak AD*, usando 5% (volume/volume) 2-propanol em hexano como eluente (Guest, 1997);

- ✓ 1a,2,7,7a-tetrahidro-3-metoxinafta-(2,3b)-oxirano em triacetato de celulose, usando metanol como eluente (Rodrigues *et al.*, 1995);
- ✓ EMD53986 em *Celluspher* (uma fase estacionária quiral preparada por celulose tri(*p*-metilbenzoato)), usando metanol como eluente (Charton e Nicoud, 1995).

Em Pais *et al.* (1998), podem ser encontrados alguns detalhes destas separações e também alguns outros exemplos de separações de enantiômeros por cromatografia em LMS.

II.5 Modelagem, Projeto e Otimização do Leito Móvel Simulado

Diante da variedade e quantidade de aplicações da tecnologia de LMS, uma necessidade torna-se evidente: o projeto apropriado das condições de operação da unidade de LMS, no qual a pureza e a recuperação das espécies separadas, e a produtividade do adsorvente sejam acentuadas com um mínimo consumo de eluente. Nisto reside um dos pontos importantes do sucesso da tecnologia de LMS nas aplicações. Portanto, ferramentas como a modelagem e simulação são de crucial importância antes de implantar qualquer sistema.

A modelagem da unidade de LMS é um tema de grande interesse por permitir prever o comportamento e o desempenho das unidades a partir de dados cinéticos e de equilíbrio facilmente mensuráveis. Alguns modelos disponíveis na literatura para processos de separação em LMS estão resumidos em Ruthven e Ching (1989). Em geral, as abordagens de modelagem sobre este sistema podem ser agrupadas em duas categorias: aquela representada pela configuração verdadeira do LMS, onde as condições de contorno nas subseções são periodicamente trocadas, e

aquela representada pela configuração de um leito móvel verdadeiro equivalente. A principal diferença entre estas duas abordagens é o estado estacionário alcançado. Em uma unidade de LMV, o estado estacionário é alcançado depois de um período inicial transiente, a partir do qual, a princípio, todas as variáveis do processo permanecem constantes em cada ponto da unidade. O estado estacionário de uma unidade de LMS é um estado estacionário cíclico, sendo que a unidade passa por um período transiente idêntico durante cada tempo de permutação. As concentrações no estado estacionário dos produtos nas correntes de refinado e de extrato realmente variam periodicamente em um dado ciclo (t^*), mas as concentrações médias dos produtos são praticamente as mesmas obtidas para o LMV. Os modelos podem ser classificados também pela descrição do escoamento do fluido na unidade: modelos de escoamento contínuo (modelo '*plug flow*' ou '*axial dispersion flow*') e modelos '*mixing cells*' (Hidajat *et al.*, 1986).

As duas estratégias de modelagem descritas acima – real LMS e equivalente LMV – podem ser tratadas de acordo com a teoria de equilíbrio (Storti *et al.*, 1989, 1995; Mazzotti *et al.*, 1996a, b; Mazzotti, 1997) ou pela inclusão de uma expressão de taxa apropriada para descrever as resistências à transferência de massa (Ching e Ruthven, 1985a; Ching *et al.*, 1992; Pais *et al.*, 1997a, b, 1998; Rodrigues *et al.*, 1996; Lucena *et al.*, 1999; Azevedo e Rodrigues, 1999a, b). Na teoria de equilíbrio, as resistências à transferência de massa e a dispersão axial são negligenciadas; assume-se terem sido estabelecidas condições de equilíbrio termodinâmico em toda posição ao longo da unidade em qualquer tempo. As resistências à transferência de massa são consideradas na equação da taxa de transferência de massa intraparticular, muito comumente descritas por um mecanismo de força motriz linear, a chamada aproximação *LDF* (Ching e Ruthven, 1985a; Ching *et al.*, 1992; Pais *et al.*, 1997a, b, 1998; Rodrigues *et al.*, 1996; Lucena *et al.*, 1999). Recentemente Azevedo e Rodrigues (1999a, b) tem usado um mecanismo de força motriz bi-linear (aproximação *Bi-LDF*) para

descrever a difusão intraparticular, levando em conta duas resistências ao transporte de massa: no macroporo e no microporo da partícula adsorvente.

Com todas estas formas de estratégias para se modelar uma unidade de LMS, surgiram algumas questões sobre qual a melhor ou a mais abrangente ou então a mais adequada forma a se adotar. No tocante aos modelos simplificados – suportados pela teoria do equilíbrio – eles são especialmente úteis para que se possa identificar a combinação mais adequada de condições de operação que resultem em uma separação com menor consumo de adsorvente e eluente. Eles são vantajosos principalmente em sistemas gasosos, com menores ‘*hold up*’ do que aqueles em fase líquida, oferecendo soluções bem próximas às obtidas com modelos detalhados (Azevedo *et al.*, 1997). No entanto, nenhuma informação pode ser obtida por este tipo de análise sobre valores absolutos de velocidade, comprimento de colunas, diâmetros das partículas, os quais são quantidades determinadas pelo transporte de massa característico do processo (Storti *et al.*, 1989).

Quanto à comparação entre os modelos detalhados, incluindo tanto os mecanismos de transferência de massa quanto o rigor que o modelo proposto imponha, Chu e Hashim (1995) e Pais *et al.* (1998) realizaram estudos bastante esclarecedores. Chu e Hashim (1995) utilizaram a separação de espécies com isothermas lineares (frutose e glucose) para estudar os modelos detalhados tanto em unidades de LMS com três seções como com quatro seções. Pais *et al.* (1998) estudaram estas duas estratégias de modelagem para o caso de uma separação de enantiômeros, envolvendo isothermas não-lineares, apenas para o LMS com quatro seções. Apesar dos diferentes tipos de isothermas, ambos chegaram à conclusão de que o modelo de um equivalente LMV é suficientemente preciso para propiciar uma representação adequada do comportamento do LMS com quatro seções. Apesar disso, o modelo fiel do LMS será sempre proveitoso para caracterizar o comportamento cíclico dos perfis de concentração dentro da unidade. Dependendo do tipo de resultado que se esteja

interessado, determina-se o uso de uma ou outra estratégia. Se os resultados obtidos pelo modelo de um equivalente LMV são suficientes, este deve ser o escolhido visto que requer um tempo computacional muito menor que a representação real do LMS (Pais *et al.*, 1997a). Para o LMS com três seções, Chu e Hashim (1995) constataram que o modelo de um equivalente LMV é de limitado valor quantitativo, já que houve grande discrepância na predição das concentrações do produto da corrente de refinado.

O projeto e otimização dos processos em LMS necessitam de investigações bem elaboradas. O desenvolvimento de métodos sistemáticos, mas simples, para a seleção apropriada das condições de operação e de projeto faz-se necessário. Vários trabalhos, alguns de caráter teórico, outros de caráter experimental, foram publicados por Ruthven e Ching (1989), Mazzotti *et al.* (1996a, b), Mazzotti (1997), Storti *et al.* (1989, 1995), e Charton e Nicoud (1995).

Os critérios para projetar as condições de operação de unidades de LMS foram derivados por Storti *et al.* (1989, 1995) e Mazzotti *et al.* (1996a, b), usando os modelos simplificados baseados na teoria de equilíbrio. Neste contexto, como referido anteriormente, a dispersão axial e as resistências ao transporte de massa são negligenciadas. O processo é isotérmico e as vazões volumétricas das seções são constantes. Condições de equilíbrio termodinâmico são assumidas em toda e qualquer posição das colunas em qualquer tempo. Este procedimento é baseado no uso da equivalência do sistema de LMV com o LMS. O projeto é realizado com referência às vazões volumétricas das seções da unidade de separação, que são os parâmetros-chave de operação na determinação do desempenho da separação (Storti *et al.*, 1995). É mostrado que as condições de operação nas duas seções da unidade, onde o eluente e o adsorvente são regenerados, são relativamente simples. Entretanto, uma dada separação é melhor analisada pela consideração da projeção da região de completa separação no plano compreendido pelas vazões volumétricas das duas seções adjacentes à corrente de alimentação. Esta

representação geométrica permite esclarecer o papel dos diferentes parâmetros de operação na resolução do desempenho de separação. Exemplificando, para o caso linear – onde duas espécies (A e B) tem de ser separadas –, pela teoria do equilíbrio, as restrições de fluxo escritas previamente reduzem-se a:

$$\gamma_1 > \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_B \quad (\text{II.14})$$

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_B > \gamma_2 > \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_A \quad (\text{II.15})$$

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_B > \gamma_3 > \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_A \quad (\text{II.16})$$

$$\gamma_4 < \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_A \quad (\text{II.17})$$

onde $\gamma_3 > \gamma_2$ e K_A e K_B são as constantes da isoterma linear de adsorção das espécies A e B .

Estas restrições definem a separação em um LMS para um sistema binário de equilíbrio linear na ausência da dispersão e efeitos da transferência de massa (Figura II.6). No plano γ_2 versus γ_3 , as desigualdades formam uma região correspondente ao triângulo XYZ onde, no seu interior, respeitando as restrições para γ_1 e γ_4 , qualquer par (γ_2, γ_3) garante a separação completa. O procedimento acima estende-se para modelos não-lineares onde, nestes casos, as soluções não são tão explícitas. Segundo Storti *et al.* (1995), a teoria do equilíbrio apresenta algumas limitações para seleção do valor do tempo de permutação (t^*) e, portanto, a escolha desta variável deve ser feita usando um modelo detalhado.

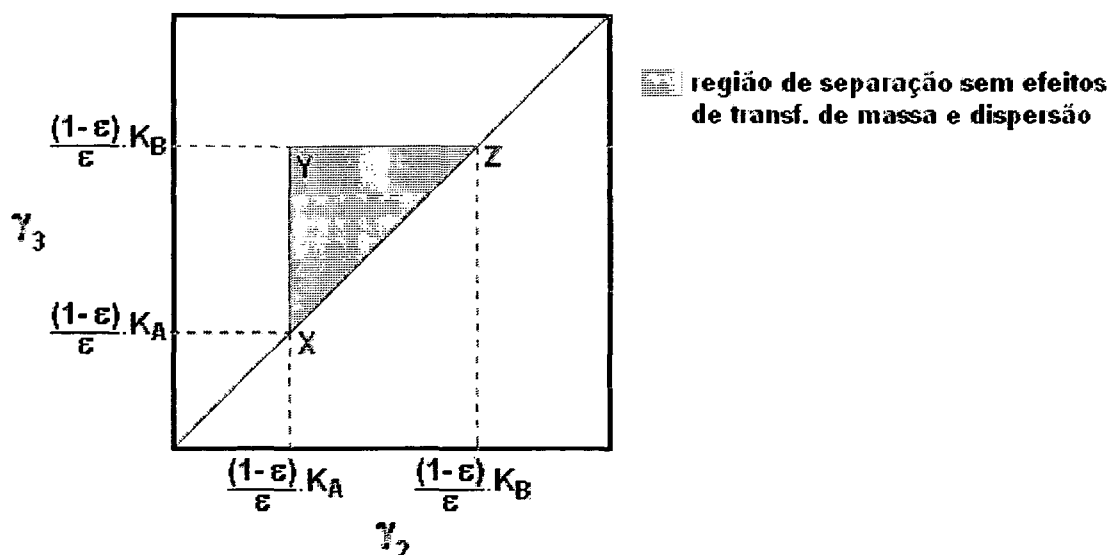


Figura II.6 – Regiões do plano (γ_2, γ_3) , em termos de pureza das correntes de coleta, para o sistema binário de equilíbrio linear.

Considerando os efeitos da transferência de massa, a mesma análise descrita acima foi realizada por Azevedo e Rodrigues (1999a). Eles revelaram que as restrições de fluxo em uma dada seção não são somente dependentes de dados de equilíbrio de adsorção, e então a unidade de LMS pode ser projetada impropriamente, já que na maioria das vezes o efeito do transporte de massa se faz presente (Azevedo e Rodrigues, 1999a). Quando este efeito é evidente, é possível definir as regiões de separação em termos de restrições de razão das velocidades das seções (γ_j) , através de simulação (Pais *et al.*, 1997a, b). Azevedo *et al.* (1999c) salientam que, sobre certas condições, o equilíbrio não é realmente alcançado na superfície do adsorvente. Isto leva a diferentes desempenhos da unidade, em termos de pureza e recuperação de produtos, quando comparados àqueles preditos, assumindo-se equilíbrio instantâneo. Assim, as unidades de LMS também podem ser impropriamente projetadas se o efeito de não-equilíbrio forem desprezados. O primeiro esforço para introduzir os efeitos da transferência de massa no projeto de LMS foi realizado por Pais *et al.* (1997a, b), que descreveram a transferência de massa intraparticular com a aproximação *LDF*. Pais *et al.*

(1997a, b) mostraram que a 'família' de valores das razões de vazões de fluido e de sólido nas seções 2 e 3, que leva à separação, é significativamente reduzida, quando os efeitos de transferência de massa estão presentes.

Charton e Nicoud (1995) também publicaram procedimentos para projetar uma unidade de LMS quando se trata de uma separação cromatográfica. O procedimento descrito é baseado no modelo de cromatografia não-linear. O projeto proposto por Charton e Nicoud (1995) permite calcular para uma dada vazão de alimentação: a concentração de alimentação, o número de colunas por seção, o comprimento e diâmetro das colunas, tamanho das partículas e as vazões de reciclo e de correntes externas da unidade.

O projeto da unidade está diretamente relacionado com o processo de otimização. Otimizar a operação em um LMS consiste em prever as condições de operação (vazões de correntes externas, tempo de permutação) que rendem, com uma configuração física específica de colunas, uma melhor separação com custo mínimo. Em outras palavras, é desejável maximizar a pureza e a recuperação dos produtos, fazendo-se uso efetivo do adsorvente e minimizando o consumo do eluente. O procedimento de otimização pode pretender também apenas minimizar e/ou maximizar um ou mais critérios de desempenho, dependendo portanto da proposta de um dado processo de separação em um LMS.

Alguns exemplos de pesquisadores que tem apresentado alguns procedimentos de otimização são:

♦ Mazzotti *et al.* (1996a, b) e Storti *et al.* (1989, 1995), que procuraram identificar, dentro da região de completa separação, as condições correspondentes à operação ótima na separação de hidrocarbonetos. Storti *et al.* (1995) ainda analisaram o aspecto relacionado com o número de subseções no qual o leito deve ser dividido (Ruthven e Ching, 1989).

♦ Pais *et al.* (1997a, b) e Rodrigues *et al.* (1996) estudaram os efeitos das condições de operação, arranjo físico e resistência à transferência de massa sobre as variáveis de desempenho na unidade na separação de enantiômeros.

♦ Azevedo *et al.* (1997) estudaram as melhores condições em termos de tempo de permutação e vazão de reciclo na separação de *p*-xileno de misturas de aromáticos C₈. Azevedo e Rodrigues (1999a) apresentaram duas estratégias para otimização de condições de operação de um LMS, levando em conta os efeitos da transferência de massa.

II.6 Considerações sobre Alguns Métodos Numéricos

Em geral, os problemas práticos de interesse da engenharia dão origem a sistemas de equações complexas. Como exemplo, pode-se citar um problema de escoamento de fluido, com transferência de calor e massa. A solução deste tipo de problema requer o manuseio das equações de *Navier-Stokes*, altamente não-lineares, acopladas às equações da conservação da massa, da energia e ainda da(s) espécie(s) química(s). Diante deste quadro, o emprego de técnicas numéricas para tratamento dessas equações, e assim a obtenção da sua solução, torna-se necessário.

Existe uma série de métodos disponíveis para resolução de equações diferenciais parciais oriundas da formulação matemática de algum problema físico de engenharia. Entre os métodos numéricos mais aplicados nas pesquisas de engenharia, pode-se citar:

- ✓ Método de Colocação Ortogonal;
- ✓ Método de Diferenças Finitas;
- ✓ Método de Elementos Finitos;
- ✓ Método de Volumes Finitos.

Há uma certa discussão a respeito da eficiência dos métodos numéricos. Segundo Maliska (1995), a aproximação numérica de uma equação diferencial não deve ser uma simples aproximação numérica das derivadas envolvidas. A consideração das peculiaridades do fenômeno físico em questão são determinantes no sucesso da solução numérica dos problemas.

A tarefa de representar as derivadas temporais e espaciais por expressões algébricas pelo Método de Diferenças Finitas é realizada usando-se série de *Taylor*. Das expansões em série de *Taylor* em torno de um ponto para as variáveis envolvidas, pode-se encontrar as aproximações numéricas das derivadas parciais de qualquer ordem.

O Método de Elementos Finitos e o Método de Volumes Finitos, derivados do método dos resíduos ponderados, diferem pela função peso adotada. Enquanto no Método clássico de Elementos Finitos de *Galerkin* a função peso é feita igual as funções tentativas, no Método de Volumes Finitos utiliza-se a função peso unitária para o volume de controle em questão e nula para o restante do domínio de integração.

Neste trabalho utiliza-se o Método de Volumes Finitos. Esta técnica numérica é preferida porque, pela sua própria concepção, as equações discretas são obtidas por balanços de conservação sobre os volumes elementares. Isto é a garantia de que os princípios de conservação serão satisfeitos a nível elementar e por conseguinte global.

Na obtenção das equações aproximadas, a primeira etapa consiste na discretização do domínio de interesse. A malha computacional pode ser fixa ou adaptativa. Nesta última, a malha sofre alterações a medida em que se obtém a solução do problema, o que permite a concentração das linhas da malha em regiões de gradientes mais elevados (Ulson de Souza, 1992). A malha computacional pode ainda ser estruturada, onde os pontos discretos seguem uma regra de formação, ou não-estruturada, onde, ao contrário, os pontos não seguem um sistema coordenado. As malhas estruturadas são tipicamente empregadas nos Métodos de

Diferenças Finitas e Volumes Finitos, sendo que atualmente diversos pesquisadores tem aplicado a malha não-estruturada no Método de Volumes Finitos.

Dentro deste contexto, atenta-se para o sistema de coordenadas utilizado na implementação do algoritmo computacional. A facilidade da implementação do método numérico no algoritmo computacional depende do sistema de coordenadas escolhido, cartesiano, esférico, cilíndrico, etc. Uma discretização coincidente com a fronteira é altamente preferível, principalmente quando geometrias complexas estão envolvidas, no que se refere à aplicação de condições de contorno. As vantagens do emprego das coordenadas generalizadas e um estudo detalhado sobre esta discretização pode ser encontrado em Maliska (1995).

Outro ponto importante é a localização relativa das variáveis na malha computacional, conhecida como arranjo de variáveis. Seu papel principal é a posição relativa entre as variáveis do problema. Os arranjos mais conhecidos são o arranjo co-localizado e o arranjo desencontrado. Guelli Ulson de Souza (1992) apresenta diversos arranjos de variáveis na malha computacional. No arranjo co-localizado, todas as variáveis são posicionadas no centro do volume de controle. Já no arranjo desencontrado, as variáveis estão localizadas em diferentes pontos do volume de controle. A utilização de um ou outro arranjo está relacionada principalmente à estabilidade do acoplamento pressão-velocidade e à complexidade computacional.

Um outro aspecto de extrema importância na resolução numérica de problemas de escoamento de fluidos é a escolha das funções de interpolação. Para a obtenção da equação discretizada, é necessário especificar os valores das variáveis e de suas derivadas nas faces do volume elementar. Esta operação é realizada através das funções de interpolação. Uma função de interpolação é dita adequada apenas quando se consegue reproduzir o valor da variável na face do volume de controle, considerando todas as influências do fenômeno físico da vizinhança sobre esta variável. Portanto, não há uma ou outra função de interpolação

melhor ou pior; há sim aquela que se adapta ao problema de maneira adequada.

Como exemplo pode-se citar o esquema *CDS* ('*Central Differencing Scheme*'), que tem razoável consistência na resolução de problemas puramente difusivos; o esquema *UDS* ('*Upstream Differencing Scheme*'), que utiliza para aproximação valores a montante, produzindo soluções fisicamente coerentes em problemas de convecção dominante; e outros esquemas como *WUDS* ('*Weight Upstream Differencing Scheme*'), proposto por Raithby (1976), *WUDS-E* ('*Weight Upstream Differencing Scheme – Extended*'), proposto por Ulson de Souza (1992), *FIC* (Função de Interpolação Completa), proposto por Guelli Ulson de Souza (1992), para solução de problemas envolvendo convecção e difusão.

O esquema de interpolação utilizado neste trabalho é o esquema *WUDS*, cujas aproximações são derivadas da solução do problema unidimensional de convecção e difusão em regime permanente sem termo fonte, sendo este largamente empregado em virtude da facilidade de implementação. Neste esquema, a função de interpolação está associada a dois coeficientes, α e β , dependentes do número de *Peclet*, que servem como parâmetros de ponderação entre a convecção e difusão. Os valores de uma propriedade ϕ e sua derivada em uma face qualquer, face leste por exemplo, do volume de controle, obtidos pelo esquema *WUDS* podem ser escritos como,

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi_E \quad (\text{II.18})$$

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial x}\right|_e = \beta_e \frac{(\phi_E - \phi_P)}{\Delta x} \quad (\text{II.19})$$

A expressão para os coeficientes α e β , no esquema *WUDS*, proposto por Raithby (1976), decorrente da aproximação das equações de α e β na forma exponencial, é dada por

$$|\alpha| = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad (II.20)$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2} \quad (II.21)$$

onde Pe é o número de *Peclet* da malha, dado pela relação entre o fluxo convectivo e o fluxo difusivo da propriedade ϕ – equação (II.22).

$$Pe = \frac{\rho v \Delta x}{D} \quad (II.22)$$

Pela análise das equações (II.20) e (II.21), verifica-se que quando o número de *Peclet* tende a zero, e portanto quando a difusão é dominante, o valor de α tende a zero e de β tende a um. Estes valores de α e β nas equações (II.18) e (II.19) caracterizam as funções de interpolação do esquema *CDS*. Por outro lado, quando o número de *Peclet* tende a infinito, e agora quando a convecção é dominante, o valor de α tende a -0,5 ou +0,5 (dependendo do sentido do vetor velocidade) e de β tende a zero. Assim, com estes valores nas equações (II.18) e (II.19), tem-se a caracterização do esquema *UDS*. É importante apontar a ocorrência da difusão numérica quando são utilizados esquemas híbridos e o vetor velocidade não está alinhado à malha computacional. Para solucionar este problema devem ser utilizados esquemas de interpolação que prevêm estas informações pertinentes ao problema em questão.

Um outro ponto a ser destacado para a obtenção da solução do conjunto de equações discretizadas, envolvendo escoamento de fluidos, é o acoplamento pressão-velocidade. Este problema é próprio da formulação incompressível, isto é, quando a massa específica não varia significativamente com a pressão, e então introduz-se um forte acoplamento entre a pressão e a velocidade. Existem atualmente diversos

métodos para tratar este acoplamento, com o objetivo maior de criar uma equação para a pressão que permita que o processo iterativo avance, isto é, que ao determinar o campo de pressão, que este seja inserido nas equações de conservação da quantidade de movimento, originando um campo de velocidades que satisfaça a equação de conservação de massa. Alguns métodos mais utilizados são os métodos SIMPLE, SIMPLER, SIMPLEC e PRIME que podem ser encontrados detalhadamente em Maliska (1995). Como neste trabalho as velocidades são conhecidas, não será necessária a utilização de um método para tratamento do acoplamento pressão-velocidade.

A seguir será apresentada a modelagem de uma unidade de leito móvel simulado, bem como detalhes numéricos para a obtenção das equações discretizadas pelo Método de Volumes Finitos deste modelo.

CAPÍTULO III

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E NUMÉRICA

Conhecendo a dinâmica da adsorção do processo, pode-se desenvolver a modelagem do leito móvel simulado, sendo esta uma poderosa ferramenta de domínio e predição dos resultados de separação. A modelagem proporciona uma completa descrição da velocidade do escoamento, da concentração e da temperatura como função do tempo e da posição nas colunas de leito fixo da unidade. Destas informações, cálculos simples e diretos poderão fornecer importantes resultados do processo de separação, a saber: pureza e recuperação de produtos, produtividade do adsorvente e consumo de eluente. Neste capítulo é realizada a modelagem matemática de uma unidade de LMS considerando sua verdadeira concepção, isto é, a mudança dos pontos de admissão e coleta das correntes fluidas. Posteriormente, apresenta-se a transformação das equações do modelo, bem como das condições de

contorno, para o sistema de coordenadas generalizadas. Algumas estratégias numéricas aplicadas são comentadas ao final deste capítulo.

III.1 Modelagem Matemática de um Leito Móvel Simulado

Os balanços diferenciais de massa para um volume elementar do leito móvel simulado, incluindo a fase fluida e a partícula adsorvente dentro deste volume de controle, são o ponto inicial para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico do sistema. Considera-se um volume de controle, conforme esquematizado na Figura III.1, de uma das subseções de uma unidade de LMS, isto é, de uma coluna de leito fixo presente no arranjo mostrado na Figura I.2.b, através do qual escoa uma corrente fluida contendo as espécies a serem adsorvidas.

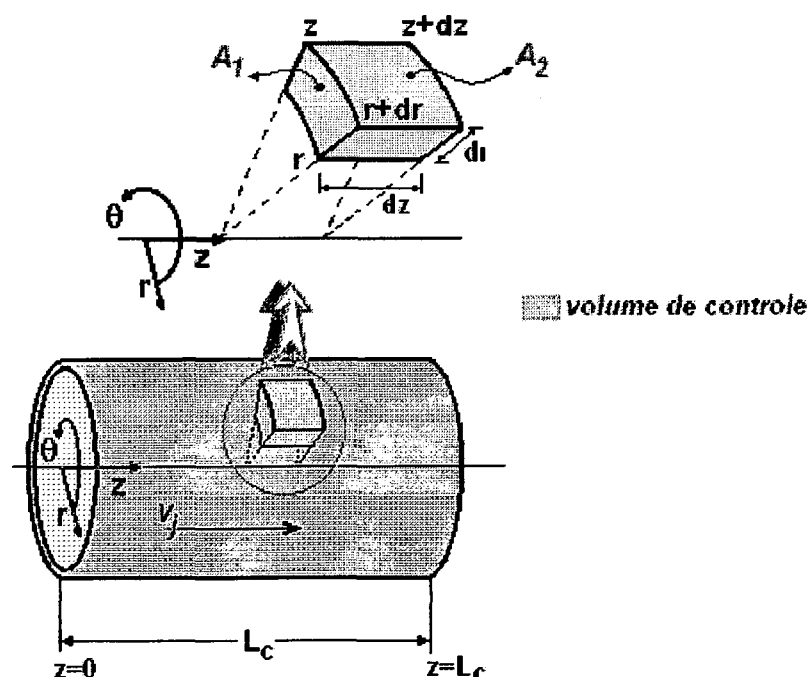


Figura III.1 – Volume de controle de uma das subseções presentes em uma unidade de LMS.

Para a formulação do modelo propriamente dito, deve-se definir claramente as hipóteses assumidas. As hipóteses consideradas para formular o modelo desenvolvido a seguir são:

- ✓ Todo o processo é isotérmico;
- ✓ Ocorre dispersão axial e radial no leito, consideradas pelos coeficientes de dispersão axial (D_a) e radial (D_{ra});
- ✓ Os coeficientes de dispersão axial e radial, assim como a porosidade do leito, são constantes ao longo das colunas de leito fixo.

Algumas hipóteses adicionais serão indicadas no decorrer da modelagem.

De acordo com as considerações formuladas acima, as equações do balanço mássico para a espécie i , onde i refere-se a todas as espécies envolvidas no processo, em um leito k , onde k refere-se a todas as subseções presentes no arranjo da unidade de LMS considerada, são discutidas a seguir.

Balanço mássico no volume de controle de um leito k

Os vários componentes do balanço mássico da espécie química i na fase fluida no volume de controle de uma subseção k do LMS são:

- ♦ taxa de massa total da espécie i na fase fluida entrando no volume de controle na direção z :

$$\varepsilon A_1 N_{zik} \Big|_z \quad [\text{kg } i / \text{s}]$$

- ♦ taxa de massa total da espécie i na fase fluida saindo do volume de controle na direção z :

$$\varepsilon A_1 N_{zik} \big|_{z+dz} \quad [\text{kg } i / \text{s}]$$

♦ taxa de massa total da espécie i na fase fluida entrando no volume de controle na direção r :

$$\varepsilon A_2 N_{rik} \big|_r \quad [\text{kg } i / \text{s}]$$

♦ taxa de massa total da espécie i na fase fluida saindo do volume de controle na direção r :

$$\varepsilon A_2 N_{rik} \big|_{r+dr} \quad [\text{kg } i / \text{s}]$$

♦ acúmulo da espécie i na fase fluida:

$$\frac{\partial(m_{ik})}{\partial t} = \frac{\partial(V_{vc} C_{ik})}{\partial t} = V_{vc} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial t} = \varepsilon A_1 dz \frac{\partial(C_{ik})}{\partial t} \quad [\text{kg } i / \text{s}]$$

onde V_{vc} é o volume da parte fluida dentro do volume de controle.

♦ massa da espécie i adsorvida, ou seja, transferida da fase fluida para a fase adsorvente:

$$\frac{\partial(m'_{ik})}{\partial t} = \frac{\partial(V'_{vc} \bar{q}_{ik})}{\partial t} = V'_{vc} \frac{\partial(\bar{q}_{ik})}{\partial t} = (1 - \varepsilon) A_1 dz \frac{\partial(\bar{q}_{ik})}{\partial t} \quad [\text{kg } i / \text{s}]$$

onde V'_{vc} é o volume da parte sólida dentro do volume de controle, e o traço sobre a concentração da espécie i na fase adsorvida indica uma média da concentração desta espécie sobre todo o volume das partículas adsorventes. Este termo também poderia ser interpretado como sendo um acúmulo intraparticular.

Assim, o balanço de massa para o componente i no volume de controle da Figura III.1 é:

$$\left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{acumulada} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{entrando} \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{saindo} \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{gerada} \end{matrix} \right\}$$

$$\varepsilon A_1 dz \frac{\partial(C_{ik})}{\partial t} = \varepsilon A_1 N_{zik} \Big|_z - \varepsilon A_1 N_{zik} \Big|_{z+dz} +$$

$$+ \varepsilon A_2 N_{rik} \Big|_r - \varepsilon A_2 N_{rik} \Big|_{r+dr} - (1-\varepsilon) A_1 dz \frac{\partial(\bar{q}_{ik})}{\partial t} \quad (\text{III.1})$$

Dividindo toda a equação (III.1) pelo volume do volume de controle considerado, e aplicando o limite nesta equação para o volume do volume de controle tendendo a zero, obtém-se:

$$\frac{\partial(C_{ik})}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial(\bar{q}_{ik})}{\partial t} + \frac{\partial(N_{zik})}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rN_{rik})}{\partial r} = 0 \quad (\text{III.2})$$

Os fluxos mássicos totais da espécie i no leito k na fase fluida, na direção z (N_{zik}) e na direção r (N_{rik}), são dados pela soma de uma parcela convectiva e outra difusiva, de modo que:

$$N_{zik} = v_{zk} C_{ik} - D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \quad [\text{kg } i / \text{m}^2\text{s}] \quad (\text{III.3})$$

$$N_{rik} = v_{rk} C_{ik} - D_{ra} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} \quad [\text{kg } i / \text{m}^2\text{s}] \quad (\text{III.4})$$

Na equação (III.3), v_{zk} é a velocidade intersticial através do leito k na direção z , e D_a é o coeficiente de dispersão axial (m^2/s). Na equação (III.4), v_{rk} é a velocidade intersticial através do leito k na direção r , e D_{ra} é o coeficiente de dispersão radial (m^2/s). Considera-se que as velocidades intersticiais ao longo de uma seção do LMS, independente do número de

subseções presentes na seção, sejam constantes. A dispersão axial e radial das espécies imposta ao escoamento são definidas por uma analogia à lei de difusão de *Fick* (Froment e Bischoff, 1990). Então, em adição ao termo convectivo, todo o componente da mistura é transportado através das áreas ilustradas na Figura III.1, no leito k , com um fluxo igual a $\left[-D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \right]$ na direção z , e um fluxo igual a $\left[-D_{ra} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} \right]$ na direção r , resultantes da difusão molecular e turbulenta. Neste modelo, todos os efeitos dos mecanismos os quais contribuem à dispersão das espécies são agrupados dentro dos coeficientes de dispersão: desvios do escoamento perfeitamente ordenado – ‘*plug flow*’ – (por se tratar de um escoamento através de um leito de partículas sólidas) e difusão molecular e turbulenta, como indicado acima.

Substituindo-se as equações (III.3) e (III.4) na equação (III.2), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial(\bar{q}_{ik})}{\partial t} + v_{zk} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} + v_{rk} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} - \\ - D_a \frac{\partial^2(C_{ik})}{\partial z^2} - \frac{D_{ra}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} \right) = 0 \end{aligned} \quad (III.5)$$

Esta é a equação diferencial resultante do balanço mássico no leito k de uma unidade de LMS para cada espécie i na fase fluida.

A solução da equação (III.5) requer informações pertinentes à transferência de massa do componente i da fase fluida para a fase adsorvente. A transferência de massa para o adsorvente pode ser controlada por um ou uma combinação dos seguintes mecanismos (Hines e Maddox, 1985):

1. Transferência de massa externa;
2. Adsorção sobre a superfície do adsorvente;

3. Transferência de massa interna através da fase fluida que ocupa os poros do adsorvente;

4. Transferência de massa interna ao longo da superfície sólida dos poros do adsorvente.

Duas maneiras podem ser usadas na resolução da equação da transferência de massa para o leito empacotado k . Uma é resolver a equação diferencial que descreve a transferência da espécie i (adsorbato) na fase fluida externa ao adsorvente, acoplada com uma equação que descreve a difusão dentro do adsorvente. A segunda aproximação admite um modelo para representar a taxa de transferência de massa da espécie i da fase fluida para a fase adsorvente. Neste trabalho, é utilizada a segunda forma para modelagem do LMS, onde a aproximação da força motriz linear é aplicada para representar o processo de transferência de massa da espécie i entre as partículas do adsorvente e a fase fluida.

A expressão da taxa linear é dada como,

$$\frac{\partial(\bar{q}_{ik})}{\partial t} = k_t(q_i^* - \bar{q}_{ik}) \quad (\text{III.6})$$

onde q_i^* é a concentração da espécie i na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie i na fase fluida e k_t é o coeficiente de transferência de massa global efetivo. É adotada a hipótese de equilíbrio instantâneo entre a concentração da espécie i na superfície do sólido adsorvente e na fase fluida. O coeficiente de transferência de massa efetivo global representa a resistência à transferência de massa no sistema, e pode agrupar mais de um efeito de resistência à transferência de massa, tais como aqueles provenientes da transferência de massa do filme externo, da difusão nos macroporos ou nos microporos. Isto constitui uma extensão da aproximação de Glueckauf e Coates (1947), cujo trabalho foi o precursor da aproximação da força motriz linear (LDF), resolvendo o balanço mássico em uma partícula homogênea isolada, sujeita a uma

mudança do tipo degrau na concentração de um adsorbato na superfície externa da partícula adsorvente. O balanço mássico, em coordenadas esféricas, resolvido por Glueckauf e Coates (1947) foi do tipo

$$\frac{\partial(q)}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2(q)}{\partial r_p^2} + \frac{2}{r_p} \frac{\partial(q)}{\partial r_p} \right) \quad (\text{III.7})$$

onde D_e é a difusividade efetiva (constante), r_p é a coordenada radial na partícula e $q(r_p, t)$ é a concentração na fase adsorvente.

A isoterma de equilíbrio de adsorção da espécie i no processo considerado permite correlacionar a concentração da espécie i na fase sólida em equilíbrio com a concentração desta mesma espécie na fase fluida, obtendo assim uma função do tipo $q_i^* = f(C_i, C_m, C_n, \dots)$, onde C_m, C_n, \dots representam concentrações de outras espécies envolvidas no processo na fase fluida.

Neste momento, são apresentadas as condições iniciais e de contorno pertinentes às equações diferenciais da modelagem matemática.

Quanto às condições iniciais, considerando um leito k livre de qualquer espécie i no início da operação, tem-se para as fases

✓ Fluida:

$$t = 0 \ (0 < z < L_c) \quad C_{ik} = 0 \quad (\text{III.8})$$

✓ Sólida:

$$t = 0 \ (0 < z < L_c) \quad \bar{q}_{ik} = 0 \quad (\text{III.9})$$

Quanto às condições de contorno, para a direção z , aplica-se as condições de contorno de *Danckwerts*. São elas:

$$\diamond \quad z = 0 \quad (t > 0)$$

O fluxo mássico total da espécie i imediatamente antes da entrada da subseção k é igual ao fluxo mássico total da espécie i imediatamente após a sua entrada na subseção. Matematicamente,

$$N_{zik}|_{z=0^-} = N_{zik}|_{z=0^+}$$

$$v_{zk} C_{ik}|_{z=0^-} = v_{zk} C_{ik}|_{z=0^+} - D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \Big|_{z=0^+}$$

Nota-se que o fluxo mássico da espécie i no interior ($z=0^+$) do leito k possui duas parcelas, sendo que a primeira considera a contribuição convectiva e a segunda considera o efeito da dispersão axial. Reescrevendo para a concentração de entrada da espécie i ($C_{ik}|_{z=0^-}$) igual a $C_{ik,o}$, tem-se

$$v_{zk} C_{ik,o} = v_{zk} C_{ik}|_{z=0^+} - D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \Big|_{z=0^+} \quad (\text{III.10})$$

$$\diamond \quad z = L_C \quad (t > 0)$$

Na saída da subseção k , a concentração da espécie i na fase fluida é constante, não há mais gradiente de concentração desta espécie; assim

$$\frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \Big|_{z=L_C} = 0 \quad (\text{III.11})$$

Para a direção radial, as condições de contorno utilizadas são as seguintes:

$$\diamond \quad r = 0 \quad (t > 0)$$

Na subseção k do leito móvel simulado é considerada a condição de simetria na posição de $r=0$. Logo a concentração da espécie i não varia na direção radial.

$$\left. \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$\diamond \quad r = r_c \quad (t > 0)$$

Na parede lateral da subseção k aplica-se a condição de contorno de parede impermeável, expressa matematicamente como

$$\left. \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0 \quad (\text{III.13})$$

As condições de contorno na direção z dependem da seção em que a coluna de leito fixo (subseção k) se encontra no sistema, visto que ocorre a permutação das correntes fluidas. Os balanços de massa nos nós do leito móvel simulado identificam as seções consideradas em um intervalo de tempo, e devem ser utilizados na condição de contorno da equação (III.10), de acordo com a localização da coluna considerada (k),

✓ para colunas dentro de uma seção e para os nós do extrato e do refinado:

$$C_{ik+1,o} = C_{ik} \quad (\text{III.14})$$

✓ para o nó do eluente:

$$C_{ik+1,o} = \frac{v_4}{v_1} C_{ik} \quad (\text{III.15})$$

✓ para o nó da alimentação:

$$C_{ik+1,o} = \frac{v_F}{v_3} C_{iF} + \frac{v_2}{v_3} C_{ik} \quad (\text{III.16})$$

Estas relações caracterizam a dependência temporal das condições de contorno no sistema. As variáveis v_1 , v_2 , v_3 e v_4 são as velocidades da fase fluida nas seções 1, 2, 3 e 4 do leito móvel simulado, e C_{iF} e v_F são a concentração da espécie i e velocidade na corrente de alimentação na unidade, respectivamente.

Finalmente, para completar a modelagem matemática de uma unidade de LMS, escreve-se as equações de balanço global nos nós que antecedem as seções da unidade:

✓ Nó do eluente,

$$v_1 = v_4 + v_D \quad (\text{III.17})$$

✓ Nó do extrato,

$$v_2 = v_1 - v_{Ex} \quad (\text{III.18})$$

✓ Nó da alimentação,

$$v_3 = v_2 + v_F \quad (\text{III.19})$$

✓ Nó do refinado,

$$v_4 = v_3 - v_{Ra} \quad (\text{III.20})$$

onde v_D , v_{Ex} e v_{Ra} são as velocidades da corrente de eluente, extrato e refinado da unidade, respectivamente.

Como o modelo matemático proposto para o LMS considera a permutação das correntes externas, cada coluna ou leito executa diferentes funções, dependendo da sua localização (seção). Consequentemente, as condições de contorno para cada coluna muda após o final de cada tempo de permutação. Esta dependência temporal das condições de contorno leva a um estado estacionário cíclico para este sistema, significando que, depois de alcançado este estado estacionário cíclico, os perfis de concentração interno variam durante um dado tempo de permutação, mas eles são idênticos em duas sucessivas permutações.

III.2 Transformação das Equações para o Sistema de Coordenadas Generalizadas

As equações diferenciais que permitem predizer o comportamento dinâmico da unidade de LMS – equações (III.5) e (III.6) – são reescritas da seguinte forma, para melhor manipulação das variáveis,

$$\frac{\partial(\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(E)}{\partial z} + \frac{\partial(F)}{\partial r} = \frac{\partial(R)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rT)}{\partial r} + \psi S^\phi \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{\partial(\varpi)}{\partial t} + S^\phi = 0 \quad (\text{III.22})$$

onde ϕ e ϖ são escalares genéricos que representam a concentração da espécie i no leito k na fase fluida e na fase adsorvente (média), respectivamente. As demais variáveis são

$$E = v_{zk} C_{ik} \quad (\text{III.23})$$

$$F = v_{rk} C_{ik} \quad (\text{III.24})$$

$$R = D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \quad (\text{III.25})$$

$$T = D_{ra} \frac{\partial(C_{ik})}{\partial r} \quad (\text{III.26})$$

$$S^\phi = k_t (\bar{q}_{ik} - q_i^*) \quad (\text{III.27})$$

$$\psi = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (\text{III.28})$$

A justificativa para o emprego das coordenadas generalizadas neste trabalho é basicamente a maior flexibilidade da formulação, para o tratamento de geometrias arbitrárias, e a busca de uma maior generalidade.

As equações de transformação que relacionam o sistema de coordenadas cilíndricas com o sistema de coordenadas coincidentes com a fronteira (coordenadas generalizadas) são,

$$\xi = \xi(z, r) \quad \eta = \eta(z, r)$$

A direção dos novos eixos coordenados ξ e η é a mesma dos eixos z e r , respectivamente, do sistema de coordenadas cilíndricas. Empregando a regra da cadeia para as transformações acima, tem-se

$$\frac{\partial(E)}{\partial z} = \frac{\partial(E)}{\partial \xi} \frac{\partial(\xi)}{\partial z} + \frac{\partial(E)}{\partial \eta} \frac{\partial(\eta)}{\partial z} \quad (\text{III.29})$$

$$\frac{\partial(R)}{\partial z} = \frac{\partial(R)}{\partial \xi} \frac{\partial(\xi)}{\partial z} + \frac{\partial(R)}{\partial \eta} \frac{\partial(\eta)}{\partial z} \quad (\text{III.30})$$

$$\frac{\partial(F)}{\partial r} = \frac{\partial(F)}{\partial \xi} \frac{\partial(\xi)}{\partial r} + \frac{\partial(F)}{\partial \eta} \frac{\partial(\eta)}{\partial r} \quad (\text{III.31})$$

$$\frac{\partial(rT)}{\partial r} = \frac{\partial(rT)}{\partial \xi} \frac{\partial(\xi)}{\partial r} + \frac{\partial(rT)}{\partial \eta} \frac{\partial(\eta)}{\partial r} \quad (\text{III.32})$$

Substituindo as equações (III.29) a (III.32) na equação (III.21), obtém-se a equação da conservação para a variável ϕ dada por,

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(E)}{\partial \xi} \xi_z + \frac{\partial(E)}{\partial \eta} \eta_z + \frac{\partial(F)}{\partial \xi} \xi_r + \frac{\partial(F)}{\partial \eta} \eta_r = \\ = \frac{\partial(R)}{\partial \xi} \xi_z + \frac{\partial(R)}{\partial \eta} \eta_z + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rT)}{\partial \xi} \xi_r + \frac{\partial(rT)}{\partial \eta} \eta_r \right) + \psi S^\phi \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

onde utiliza-se as notações,

$$\xi_z = \frac{\partial(\xi)}{\partial z} \quad ; \quad \eta_z = \frac{\partial(\eta)}{\partial z}$$

$$\xi_r = \frac{\partial(\xi)}{\partial r} \quad ; \quad \eta_r = \frac{\partial(\eta)}{\partial r}$$

As métricas da transformação podem ser obtidas através da função inversa, sendo que os diferenciais em cada eixo coordenado do domínio transformado são dados por,

$$d\xi = \xi_z dz + \xi_r dr \quad (\text{III.34})$$

$$d\eta = \eta_z dz + \eta_r dr \quad (\text{III.35})$$

ou, na forma matricial,

$$\begin{pmatrix} d\xi \\ d\eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_z & \xi_r \\ \eta_z & \eta_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dz \\ dr \end{pmatrix}$$

ou, simplesmente,

$$\begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix} = [A] \begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix} \quad (\text{III.36})$$

onde d^T e d^F são os diferenciais no domínio transformado e no domínio físico, respectivamente. Através dos diferenciais no plano físico, encontra-se

$$\begin{pmatrix} dz \\ dr \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_\xi & z_\eta \\ r_\xi & r_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\xi \\ d\eta \end{pmatrix}$$

ou, simplesmente,

$$\begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix} = [B] \begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix} \quad (\text{III.37})$$

Aplicando o teorema da função inversa na equação (III.36), ou na equação (III.37), as métricas da transformação podem ser facilmente obtidas, e são dadas por,

$$\xi_z = Jr_\eta \quad (\text{III.38})$$

$$\xi_r = -Jz_\eta \quad (\text{III.39})$$

$$\eta_z = -Jr_\xi \quad (\text{III.40})$$

$$\eta_r = Jz_\xi \quad (\text{III.41})$$

onde

$$J = \begin{vmatrix} \xi_z & \xi_r \\ \eta_z & \eta_r \end{vmatrix} = \xi_z \eta_r - \xi_r \eta_z$$

é o Jacobiano da transformação.

Substituindo as equações (III.38) a (III.41) na equação (III.33), e executando algumas simplificações e agrupamentos possíveis, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(U_k \phi)}{\partial \xi} + \frac{\partial(V_k \phi)}{\partial \eta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1^* \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) + \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_2^* \frac{\partial(\phi)}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_2^* \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_3^* \frac{\partial(\phi)}{\partial \eta} \right) + \frac{\psi S^\phi}{J} \end{aligned} \quad (\text{III.42})$$

onde

$$U_k = v_{zk} r_\eta - v_{rk} z_\eta$$

$$V_k = v_{rk} z_\xi - v_{zk} r_\xi$$

$$C_1^* = rJ\alpha^*$$

$$C_2^* = -rJ\beta^*$$

$$C_3^* = rJ\gamma^*$$

e

$$\alpha^* = D_a r_\eta^2 + D_{ra} z_\eta^2$$

$$\beta^* = D_a r_\eta r_\xi + D_{ra} z_\eta z_\xi$$

$$\gamma^* = D_a r_\xi^2 + D_{ra} z_\xi^2$$

A equação (III.42) é a equação transformada da equação (III.21). Em virtude dos problemas analisados no capítulo subsequente, algumas considerações são realizadas:

- ♦ a velocidade e a dispersão na direção radial são negligenciáveis;
- ♦ as malhas computacionais empregadas na resolução de problemas neste trabalho são ortogonais.

Desta forma, a equação (42) pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\frac{1}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(U_k \phi)}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) + \frac{\psi S^\phi}{J} \quad (\text{III.43})$$

onde agora,

$$U_k = v_{zk} r_\eta$$

$$C_1 = D_a J r_\eta^2$$

A equação transformada da equação (III.22) pode ser representada pela equação (III.43), fazendo-se ϖ igual a ϕ , v_{zk} e D_a iguais a zero e ψ igual a -1 .

III.3 Discretização das Equações do Modelo Matemático

Para a obtenção das equações aproximadas do modelo matemático proposto para resolver um processo de separação, em uma unidade de LMS, emprega-se, no presente trabalho, o Método de Volumes Finitos. A discretização das equações dá-se portanto através da integração das equações diferenciais no tempo e no espaço sobre o volume elementar do plano transformado esquematizado na Figura III.2. Indica-se, neste ponto, o uso do arranjo co-localizado das variáveis na malha computacional, sendo necessária a utilização de uma função de interpolação para avaliação dos valores destas variáveis e de suas derivadas nas faces do volume de controle.

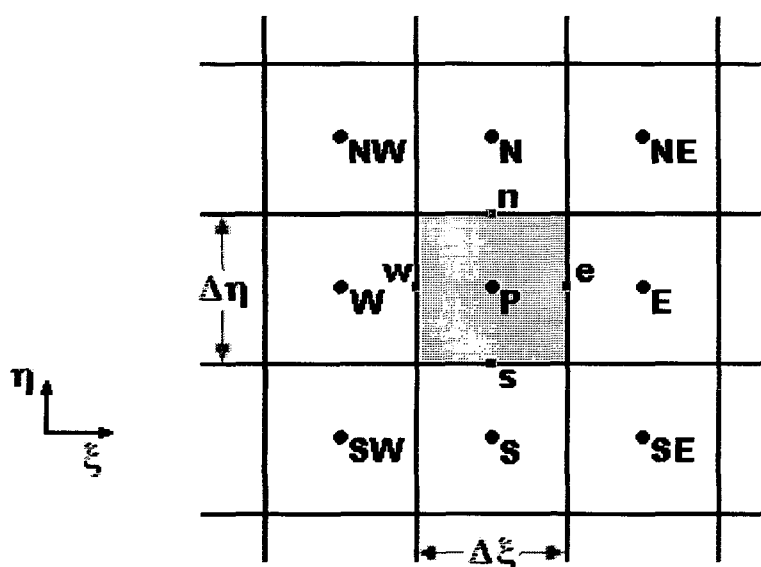


Figura III.2 – Volume elementar no plano transformado.

A integração da equação (III.43) sobre o volume centrado em P , no espaço e no tempo, é realizada termo a termo,

$$\begin{aligned}
 & \int_V \int_t \frac{1}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} dt dV + \int_V \int_t \frac{\partial(U_k \phi)}{\partial \xi} dt dV = \int_V \int_t \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) dt dV + \\
 & \text{termo I} \qquad \qquad \text{termo II} \qquad \qquad \text{termo III} \\
 & + \int_V \int_t \psi \frac{S^\phi}{J} dt dV \qquad \qquad \qquad \text{(III.44)} \\
 & \text{termo IV}
 \end{aligned}$$

✓ termo I

O termo I (transiente) pode ser facilmente integrado no tempo da seguinte forma,

$$\int_V \int_t \frac{1}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} dt dV = \int_V \frac{1}{J} (\phi|^{t+\Delta t} - \phi|^t) dV$$

O Jacobiano da transformação foi admitido constante pois a malha utilizada não varia com o tempo (é fixa). Fazendo uma aproximação da integral acima, referente ao volume, no volume elementar centrado em P , tem-se

$$\int_V \frac{1}{J} (\phi|^{t+\Delta t} - \phi|^t) dV = \frac{1}{J_P} (\phi|_P^{t+\Delta t} - \phi|_P^t) \Delta V$$

Utilizando uma nomenclatura mais simples, faz-se

$$\frac{1}{J_P}(\phi|_P^{t+\Delta t} - \phi|_P^t)\Delta V = \frac{1}{J_P}(\phi|_P^{n+1} - \phi|_P^n)\Delta V \quad (\text{III.45})$$

✓ termo II

Sabendo que, de acordo com as considerações anteriores, $dV = d\xi d\eta$, aplica-se os intervalos de integração no espaço e no tempo para o termo convectivo, e o integra na direção ξ ,

$$\int_V \int_t \frac{\partial(U_k \phi)}{\partial \xi} dt dV = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{\partial(U_k \phi)}{\partial \xi} d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} [(U_k \phi)|_e - (U_k \phi)|_w] d\eta dt$$

Neste ponto, introduz-se a hipótese de uniformidade da variável genérica ϕ e das métricas da transformação ao longo de cada face do volume de controle. Desta forma, pode-se aproximar a integral acima para

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} [(U_k \phi)|_e - (U_k \phi)|_w] d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} [(U_k \phi)|_e - (U_k \phi)|_w] \Delta \eta dt$$

A integral acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\int_t^{t+\Delta t} [(U_k \phi)|_e - (U_k \phi)|_w] \Delta \eta dt = \Delta \eta \left[\int_t^{t+\Delta t} (U_k \phi)|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} (U_k \phi)|_w dt \right]$$

Para se efetuar as integrais no tempo da variável genérica ϕ nas faces leste e oeste, seria necessário conhecer a variação desta propriedade no intervalo de tempo, ou utilizar um valor adequado para representar ϕ no intervalo. Adotando uma variação linear de ϕ , tem-se

- para face leste,

$$\phi|_e^{t+\theta\Delta t} = \theta\phi|_e^{t+\Delta t} + (1-\theta)\phi|_e^t$$

ou, com simbologia simplificada,

$$\phi|_e^{n+\theta} = \theta\phi|_e^{n+1} + (1-\theta)\phi|_e^n$$

- para face oeste,

$$\phi|_w^{t+\theta\Delta t} = \theta\phi|_w^{t+\Delta t} + (1-\theta)\phi|_w^t$$

ou, com simbologia simplificada,

$$\phi|_w^{n+\theta} = \theta\phi|_w^{n+1} + (1-\theta)\phi|_w^n$$

Com estas observações pode-se escrever,

$$\Delta\eta \left[\int_t^{t+\Delta t} (U_k\phi)|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} (U_k\phi)|_w dt \right] = \Delta\eta \left[(U_k\phi)|_e^{n+\theta} \Delta t - (U_k\phi)|_w^{n+\theta} \Delta t \right] \quad (\text{III.46})$$

✓ termo III

Quanto ao termo de dispersão axial, aplicando os intervalos de integração no tempo e no espaço, e ainda efetuando a integral referente à direção ξ ,

$$\begin{aligned} \int_V \int_t \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) dt dV &= \int_t \int_{\eta_s} \int_{\xi_w}^{t+\Delta t \eta_n \xi_e} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) d\xi d\eta dt = \\ &= \int_t \int_{\eta_s}^{t+\Delta t \eta_n} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] d\eta dt \end{aligned}$$

Considerando a hipótese de que o valor da derivada da variável genérica ϕ na face é também uniforme ao longo de cada face, obtém-se

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s} \eta_n \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] d\eta dt = \Delta \eta \left[\int_t^{t+\Delta t} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] dt \right]$$

Rearranjando a integral anterior,

$$\Delta \eta \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] dt = \Delta \eta \left[\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w dt \right]$$

Para a integral no intervalo de tempo do termo correspondente à derivada da propriedade nas faces, também adota-se uma variação linear, avaliada em $n+\theta$. Então, com simbologia simplificada, tem-se

- para face leste,

$$\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e dt = \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e^{n+\theta} \Delta t$$

- para face oeste,

$$\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w dt = \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w^{n+\theta} \Delta t$$

Finalmente, escreve-se o termo de dispersão axial como

$$\Delta \eta \left[\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w dt \right] = \Delta \eta \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e^{n+\theta} \Delta t - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w^{n+\theta} \Delta t \right] \quad (\text{III.47})$$

✓ termo IV

No termo IV, tem-se a porosidade do leito constante; logo,

$$\int_V \int_t \psi \frac{S^\phi}{J} dt dV = \psi \int_V \int_t \frac{S^\phi}{J} dt dV$$

O termo S^ϕ pode ser avaliado no ponto P , onde é considerado constante em todo volume elementar, no intervalo de tempo $n+\theta$. Logo,

$$\psi \int_V \int_t \frac{S^\phi}{J} dt dV = \psi \frac{1}{J_P} S^\phi \Big|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V \quad (\text{III.48})$$

Observando as equações (III.46) e (III.47), nota-se que, para o cálculo da convecção e dispersão através das faces do volume de controle, é necessário conhecer os valores de ϕ e do gradiente de ϕ nas interfaces de interesse. Os valores de ϕ são conhecidos no centro dos volumes

elementares e, portanto, funções interpolação devem ser assumidas entre os pontos nodais.

Neste trabalho, o valor de ϕ para as faces leste e oeste é aproximado da seguinte forma (função interpolação unidimensional):

$$\phi|_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi|_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi|_E \quad (\text{III.49})$$

$$\phi|_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi|_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi|_P \quad (\text{III.50})$$

Quanto aos gradientes de ϕ nas interfaces, são dados por

$$\left.\frac{\partial(\phi)}{\partial\xi}\right|_e = \beta_e \frac{(\phi|_E - \phi|_P)}{\Delta\xi} \quad (\text{III.51})$$

$$\left.\frac{\partial(\phi)}{\partial\xi}\right|_w = \beta_w \frac{(\phi|_P - \phi|_W)}{\Delta\xi} \quad (\text{III.52})$$

Os coeficientes α_e , α_w , β_e e β_w são discutidos mais adiante.

Com todos os termos da equação (III.43) integrados e aproximados, reunindo-os na forma da equação (III.44), encontra-se

$$\begin{aligned} & \frac{1}{J_P}(\phi|_P^{n+1} - \phi|_P^n)\Delta V + \Delta\eta \left[(U_k\phi)|_e^{n+\theta} \Delta t - (U_k\phi)|_w^{n+\theta} \Delta t \right] = \\ & = \Delta\eta \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right)|_e^{n+\theta} \Delta t - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right)|_w^{n+\theta} \Delta t \right] + \psi \frac{1}{J_P} S^\phi|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

Substituindo as equações (III.49) a (III.52) na equação (III.53), e ainda dividindo-a por Δt , tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{1}{J_P} \frac{(\phi_P^{n+1} - \phi_P^n)}{\Delta t} \Delta V + \phi_P^{n+\theta} \left[U_k|_e \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) + C_1|_e \frac{\beta_e}{\Delta \xi} - U_k|_w \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) + C_1|_w \frac{\beta_w}{\Delta \xi} \right] \Delta \eta + \\ & + \phi_E^{n+\theta} \left[U_k|_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) - C_1|_e \frac{\beta_e}{\Delta \xi} \right] \Delta \eta + \phi_W^{n+\theta} \left[-U_k|_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) - C_1|_w \frac{\beta_w}{\Delta \xi} \right] \Delta \eta - \\ & - \psi \frac{1}{J_P} S \phi_P^{n+\theta} \Delta V = 0 \end{aligned} \quad (III.54)$$

Definindo alguns coeficientes, obtém-se a equação (III.54) na forma simplificada,

$$\frac{(M_P \phi)_P^{n+1} - (M_P \phi)_P^n}{\Delta t} + A_P \phi_P^{n+\theta} = A_e \phi_E^{n+\theta} + A_w \phi_W^{n+\theta} + B_P^{n+\theta} \quad (III.55)$$

onde

$$M_P = \frac{\Delta V}{J_P}$$

$$A_P = U_k|_e \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \Delta \eta + C_1|_e \frac{\beta_e}{\Delta \xi} \Delta \eta - U_k|_w \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \Delta \eta + C_1|_w \frac{\beta_w}{\Delta \xi} \Delta \eta$$

$$A_e = -U_k|_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \Delta \eta + C_1|_e \frac{\beta_e}{\Delta \xi} \Delta \eta$$

$$A_w = U_k|_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \Delta \eta + C_1|_w \frac{\beta_w}{\Delta \xi} \Delta \eta$$

$$B = \psi \frac{S^\phi}{J} \Delta V$$

O parâmetro θ tem sua variação entre 0 e 1, com os extremos caracterizando a formulação explícita e totalmente implícita, respectivamente. Se θ é apenas diferente de zero, a formulação é dita implícita.

Especificação dos coeficientes α e β

Os coeficientes α e β são responsáveis pelo tipo da função interpolação escolhida para a solução das equações governantes do problema. A especificação destes coeficientes está relacionada com a importância que deve ser dada aos efeitos convectivos e difusivos dentro do problema físico em questão.

Utilizando a função de interpolação unidimensional do esquema WUDS, proposta por Raithby (1976), os valores de α e β podem ser representados pelas seguintes expressões:

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2}$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2}$$

onde Pe é o número de Peclet da malha. Para o caso em estudo é dado por

$$Pe = \frac{U_k \Delta \xi}{D_a}$$

Estas expressões caracterizam o esquema *WUDS* ('*Weight Upstream Differencing Scheme*'), largamente empregado na solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos. Este esquema aproxima os termos envolvendo exponenciais do esquema *EDS* ('*Exponential Differencing Scheme*') por equações mais simples.

A integração da equação (III.22) sobre o volume centrado em P , no espaço e no tempo, também é realizada termo a termo,

$$\underbrace{\int_V \int_t \frac{\partial(\varpi)}{\partial t} dt dV}_{\text{termo I}'} + \underbrace{\int_V \int_t S^\phi dt dV}_{\text{termo II}'} = 0 \quad (\text{III.56})$$

✓ termo I'

A integral do termo transiente da equação (III.56) é realizada facilmente,

$$\int_V \int_t \frac{\partial(\varpi)}{\partial t} dt dV = \int_V (\varpi|^{t+\Delta t} - \varpi|^t) dV$$

Completando a aproximação deste termo, adota-se o seguinte procedimento para a integral espacial no volume elementar centrado em P :

$$\int_V (\varpi|^{t+\Delta t} - \varpi|^t) dV = (\varpi|_P^{t+\Delta t} - \varpi|_P^t) \Delta V$$

Na simbologia simplificada,

$$(\varpi|_P^{t+\Delta t} - \varpi|_P^t)\Delta V = (\varpi|_P^{n+1} - \varpi|_P^n)\Delta V \quad (\text{III.57})$$

✓ termo II'

Este segundo termo é semelhante ao termo IV da equação (III.44) discretizada anteriormente; logo,

$$\int_V \int_t S^\phi dt dV = S^\phi|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V \quad (\text{III.58})$$

As equações (III.57) e (III.58) são reunidas na forma da equação (III.56), fornecendo

$$(\varpi|_P^{n+1} - \varpi|_P^n)\Delta V + S^\phi|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V = 0 \quad (\text{III.59})$$

Dividindo a equação (III.59) por $\Delta V \Delta t$, tem-se:

$$\frac{\varpi|_P^{n+1} - \varpi|_P^n}{\Delta t} + S^\phi|_P^{n+\theta} = 0 \quad (\text{III.60})$$

A equação (III.60) é a discretização da equação (III.22).

Com as duas equações do modelo matemático da unidade de LMS discretizadas, basta apenas efetuar a transformação de coordenadas para as condições de contorno e, posteriormente, aproximá-las numericamente, para se ter uma completa discretização do problema físico considerado. As condições iniciais podem ser aplicadas conforme equações (III.8) e (III.9).

III.4. Condições de Contorno

A aplicação das condições de contorno é uma das tarefas mais importantes a ser realizada visando a precisão da solução, uma vez que são as condições de contorno que carregam o avanço da solução no processo iterativo.

No caso em estudo, a aplicação das condições de contorno é feita através do uso de pontos fictícios, tal como demonstrado na Figura III.3.

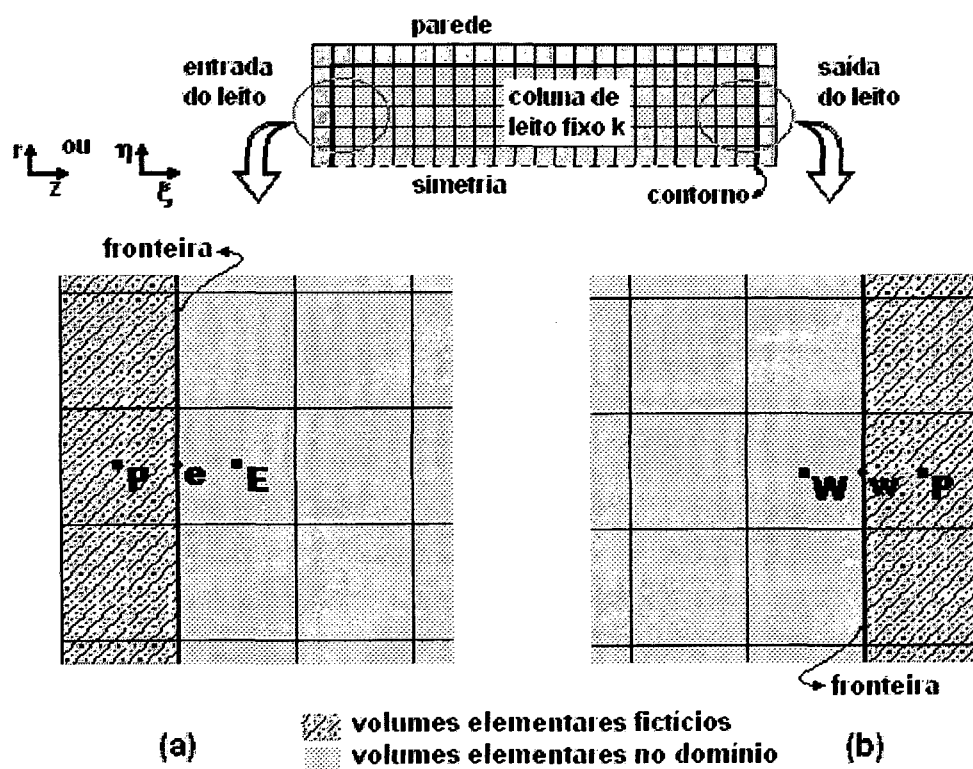


Figura III.3 – Aplicação das condições de contorno; indicação dos pontos fictícios. (a) região de entrada; (b) região de saída do leito.

O uso do ponto fictício facilita a aplicação das condições de contorno e estabelece uma única equação para representar todos os pontos do domínio. A equação necessária para o novo ponto introduzido é obtida respeitando a condição de contorno.

As duas condições de contorno para o leito k de uma unidade de leito móvel simulado são transformadas para coordenadas generalizadas e aproximadas da seguinte forma,

- ♦ primeira condição de contorno de ‘Danckwerts’.

$$v_{zk} C_{ik,o} = v_{zk} C_{ik} \Big|_{z=0^+} - D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \Big|_{z=0^+}, \quad z = 0, t > 0$$

Rearranjando a condição de contorno acima, e considerando que na posição $z=0^+$ (uma posição infinitesimal para dentro do leito k), se está sobre a face leste (conforme Figura III.3), obtém-se

$$v_{zk} (C_{ik,o} - C_{ik} \Big|_{e(z=0^+)}) = -D_a \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \Big|_{e(z=0^+)}$$

Utilizando a nomenclatura da variável genérica ϕ , e aplicando os passos demonstrados para a transformação de coordenadas, tem-se

$$v_{zk} (\phi_o - \phi \Big|_e) = -C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \Big|_e$$

Substituindo as equações (III.49) e (III.51) na condição acima, tem-se,

$$v_{zk} \left(\phi_o - \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \phi \Big|_P - \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \phi \Big|_E \right) = -C_1 \beta_e \frac{(\phi \Big|_E - \phi \Big|_P)}{\Delta \xi}$$

Finalmente, isolando a propriedade ϕ para o ponto fictício P em $z=0$,

$$\phi|_P = \frac{-v_{zk}\left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right) + \frac{C_1\beta_e}{\Delta\xi}}{v_{zk}\left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right) + \frac{C_1\beta_e}{\Delta\xi}} \phi|_E + \frac{v_{zk}\phi_o}{v_{zk}\left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right) + \frac{C_1\beta_e}{\Delta\xi}} \quad (\text{III.61})$$

♦ segunda condição de contorno de ‘Danckwerts’.

$$\left. \frac{\partial(C_{ik})}{\partial z} \right|_{z=L_C} = 0, \quad z = L_C, t > 0$$

Transformando para coordenadas generalizadas e utilizando a equação (III.44) com a nomenclatura genérica, pode-se escrever

$$\left. \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right|_w = \beta_w \frac{(\phi|_P - \phi|_W)}{\Delta\xi} = 0$$

Desta forma, a equação aproximada para o ponto fictício P em $z=L_C$ é

$$\phi|_P = \phi|_W \quad (\text{III.62})$$

As equações (III.61) e (III.62) são as equações necessárias para os novos pontos introduzidos – os pontos fictícios.

Assim, com a obtenção das equações das condições de contorno discretizadas, conclui-se a discretização do modelo matemático da coluna de leito fixo k e, portanto, da unidade de leito móvel simulado. Tem-se duas equações aproximadas para cada espécie presente no processo dentro de cada leito da unidade, referentes à equação de conservação da espécie química na fase fluida e na fase sólida no leito, obtidas através da aplicação do Método de Volumes Finitos que, juntamente com as

condições iniciais e equações de contorno discretizadas, podem ser resolvidas numericamente.

III.5 Considerações sobre o Algoritmo Computacional

Antes de iniciar a resolução de separações adsorptivas em unidades de leito móvel simulado, utilizando a formulação proposta anteriormente, é importante salientar algumas considerações realizadas na concepção do algoritmo computacional desenvolvido.

Um primeiro aspecto a comentar é a definição do parâmetro ponderal θ , utilizado na aproximação das integrais no tempo das equações do modelo matemático, o qual define o tipo de formulação empregada: explícita, implícita ou totalmente implícita. Neste trabalho, o parâmetro ponderal θ foi escolhido igual à unidade, caracterizando uma formulação totalmente implícita. Esta formulação dá origem a um sistema de equações, uma vez que as equações ficam acopladas entre si, que é resolvido pelo método do MSI (*Modified Strongly Implicit*), proposto por Schneider e Zedan (1981). Maliska (1995) apresenta detalhes sobre estas formulações e alguns métodos para resolução de sistemas de equações.

Ao final da aproximação numérica pode se verificar um conjunto composto de duas equações provenientes de balanços na fase fluida e adsorvente por componente, e ainda suas respectivas condições iniciais e de contorno, além dos balanços nos nós da unidade – pontos de entrada e saída das correntes externas –, para cada um dos leitos da unidade de LMS (subseções). Este conjunto matemático foi resolvido de maneira sucessiva no que se refere à unidade, isto é, partindo-se da condição inicial em que todas as subseções estavam inundadas de eluente, cada subseção da unidade foi avaliada no mesmo intervalo de tempo, uma após a outra. Enquanto os cálculos vão sendo executados, os intervalos de

tempo decorridos são totalizados até igualar-se ao intervalo de tempo estipulado para o tempo de permutação. Neste momento, ocorre o ‘salto’ das correntes e o balanço dos nós se desloca para a subseção seguinte, no sentido da fase fluida. Este ‘salto’ das correntes representa uma mudança na condição de contorno de entrada para as subseções posteriores às correntes externas. Variáveis de controle numérico (indicadoras e totalizadoras), de quantidade igual ao número de subseções presentes na unidade ditadas pelo usuário, fazem a avaliação da localização de cada subseção nas quatro seções existentes em uma unidade de LMS.

Os dados de entrada fornecidos dizem respeito à operação da unidade, parâmetros físicos e de equilíbrio do sistema analisado, e ainda alguns parâmetros numéricos. Entre os dados de saída mais importantes estão os campos de concentração na fase fluida em toda unidade e dados sobre o desempenho da unidade na separação estudada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E ANÁLISES

A formulação matemática e numérica apresentada no capítulo anterior, compreendendo o desenvolvimento do modelo matemático e a obtenção de equações aproximadas utilizando o Método de Volumes Finitos para as equações diferenciais deste modelo, deve ser corroborada para que possa ser utilizada na predição de informações relevantes, como campos de concentração de espécies químicas e adequadas condições de operação, no estudo de processos de separação em unidades de LMS. Neste capítulo a metodologia proposta anteriormente é aplicada na resolução de dois tipos de separações em LMS: separação de carboidratos e separação de enantiômeros. O estudo sobre o processo de separação de carboidratos visa a validação da formulação proposta através da comparação dos resultados numéricos obtidos pelo algoritmo desenvolvido com os resultados experimentais apresentados na literatura. Com a posterior corroboração do algoritmo numérico, alguns aspectos peculiares

do leito móvel simulado, além de uma avaliação de condições de operação adequadas para melhorar o desempenho da unidade no processo em questão, são analisados.

IV.1 Separação de Carboidratos

A separação de frutose de outros açúcares (carboidratos) é um processo comercial que visa a produção de xarope concentrado de frutose utilizado amplamente na indústria alimentícia. Especificamente, a separação por adsorção de frutose de um outro carboidrato chamado rafinose é utilizada para corroborar a metodologia numérica proposta no Capítulo III.

A corroboração é realizada pela comparação de resultados experimentais publicados por Ching *et al.* (1992), quando estes operaram uma unidade de LMS com quatro seções para a separação de algumas misturas binárias de carboidratos, entre elas a mistura de frutose e rafinose, com os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo desenvolvido.

As condições de operação e parâmetros físicos referentes a esta separação, tendo água deionizada e sílica gel como eluente e adsorvente, respectivamente, realizada por Ching *et al.* (1992), estão presentes na Tabela IV.1. Os superscritos *FR* e *RF* nos parâmetros da tabela referem-se à frutose – produto da corrente de extrato – e à rafinose – produto da corrente de refinado –, respectivamente. Ambas espécies possuem relações de equilíbrio de fases – fluida e adsorvente – lineares sobre a faixa de concentração experimentada. Observa-se que o coeficiente de dispersão axial neste caso é dependente da velocidade intersticial no leito e, portanto, é diferente para cada uma das quatro seções. Os detalhes para a determinação dos parâmetros físicos podem ser encontrados em Ching e

Ruthven (1984) e Ching *et al.* (1992). A unidade de LMS utilizada possui oito subseções com duas subseções em cada seção.

Tabela IV.1 – Condições de operação e parâmetros do modelo da separação de frutose de rafinose em uma unidade de LMS.

Condições de Operação		Parâmetros	
$C_{FR,o}$	5 % peso/volume	k_t^{FR}	5,52 min ⁻¹
$C_{RF,o}$	5 % peso/volume	k_t^{RF}	3,42 min ⁻¹
Q_F (alimentação)	0,5 ml/min	D_a^{FR}, D_a^{RF}	0,16 ν_k cm ² /min
Q_D (eluente)	1,1 ml/min	K^{FR}	0,69
Q_{Ra} (refinado)	0,8 ml/min	K^{RF}	0,56
Q_{Ex} (extrato)	0,8 ml/min	Número de Colunas	8 (2-2-2-2)
$Q_{Recirculação}$	8,4 ml/min	Comprimento (L_C)	47,5 cm
t^*	6,5 min	Diâmetro (d)	1,4 cm
		ε	0,45

* FR: frutose, RF: rafinose, adsorvente/eluente: sílica-gel/água deionizada

Para a simulação deste processo, emprega-se malhas igualmente espaçadas, conforme exemplo demonstrado na Figura IV.1, com condições de contorno no domínio de cálculo dadas por:

- ✓ Face oeste – condição de entrada de *Danckwerts*;
- ✓ Face leste – condição de saída de *Danckwerts*;
- ✓ Face sul – condição de simetria;
- ✓ Face norte – condição de parede impermeável.

A Figura IV.2 ilustra de forma simplificada o domínio de cálculo com a especificação das condições de contorno.

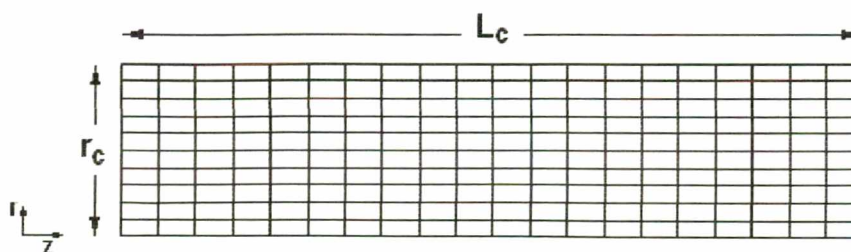


Figura IV.1 – Malha igualmente espaçada com 20 volumes elementares na direção z e 10 volumes elementares na direção r (malha 20x10).

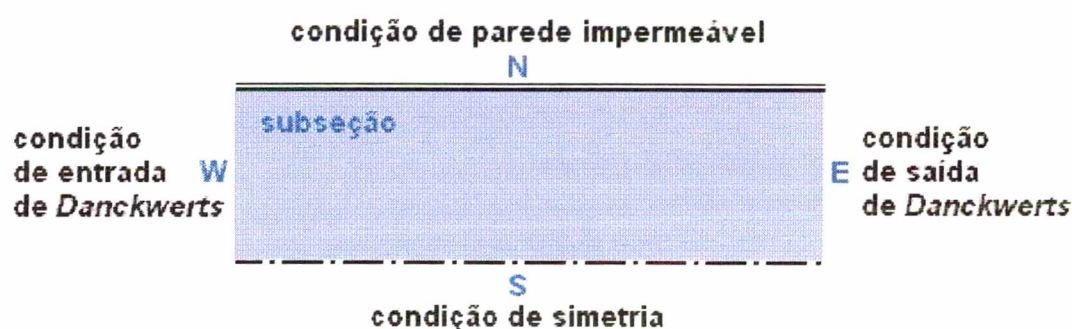


Figura IV.2 – Especificação das condições de contorno no domínio de cálculo.

A comparação entre os perfis de concentração experimentais obtidos por Ching *et al.* (1992) e os perfis de concentração numéricos empregando diferentes malhas computacionais é apresentada na Figura IV.3. O tamanho de passo de tempo usado é de um (1) segundo. Os perfis descrevem a evolução da concentração instantânea interna no sistema, avaliada exatamente na metade de um intervalo de permutação, quando no estado cíclico estacionário.

Pela análise da Figura IV.3, fica evidente que os perfis numéricos de concentração calculados pela metodologia proposta no Capítulo III constituem uma boa aproximação da situação experimental. Observa-se que os perfis numéricos de concentração para ambos carboidratos mantêm-se praticamente constantes com as diferentes malhas

computacionais aplicadas, mostrando ser esta solução numérica apresentada independente da malha computacional.

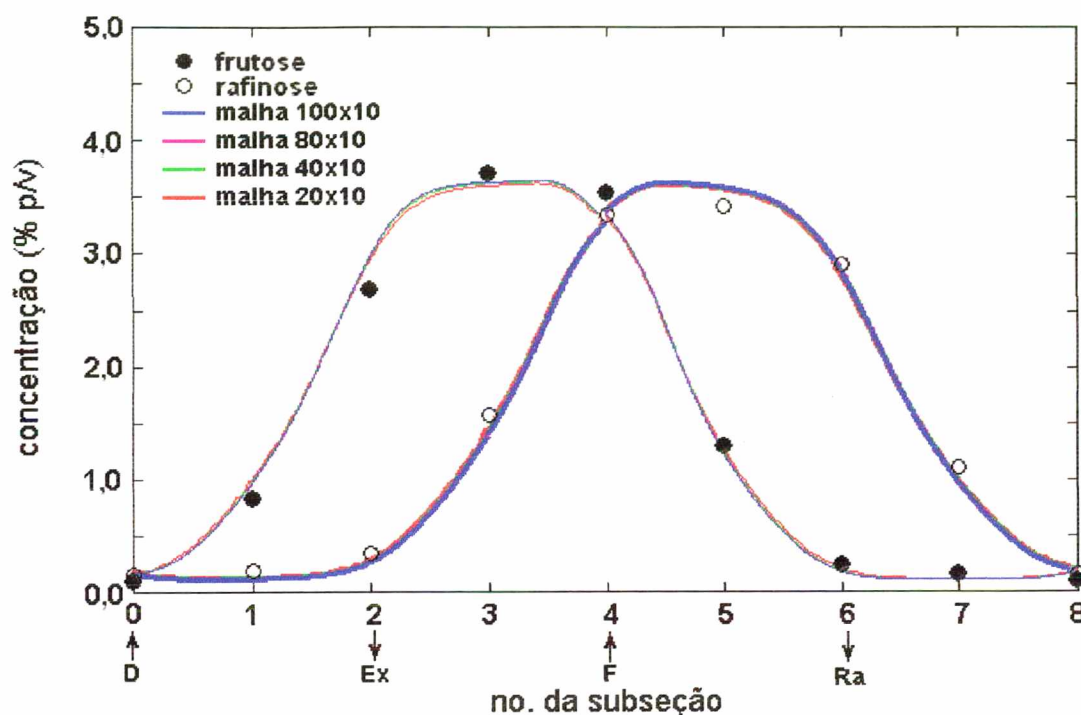


Figura IV.3 – Perfil de concentração das espécies frutose e rafinose na fase líquida no estado cíclico estacionário; (●) e (○) representam pontos experimentais para a frutose e para a rafinose, respectivamente (Ching *et al.*, 1992); as linhas representam os perfis numéricos para as malhas 100x10, 80x10, 40x10 e 20x10.

Na Figura IV.4, é apresentado o perfil de concentração para os dois carboidratos para quatro diferentes passos de tempo de integração: 0,25 s, 0,5 s, 1 s e 2 s (malha 100x10). A intenção é mostrar o efeito causado pela variação deste parâmetro numérico.

Analisando-se a Figura IV.4, pode-se verificar que a dependência da solução numérica com o tamanho do passo de integração é visível, mostrando que a escolha deste parâmetro numérico é importante. Na escolha do tempo de integração, deve-se atentar ao tempo computacional decorrido para a obtenção da solução, não devendo este ser proibitivo, ou seja, inviável. Por exemplo, para o passo de tempo de integração de 1 s

consegue-se uma economia de tempo computacional de 1:4 com relação ao passo de tempo de integração de 0,25 s.

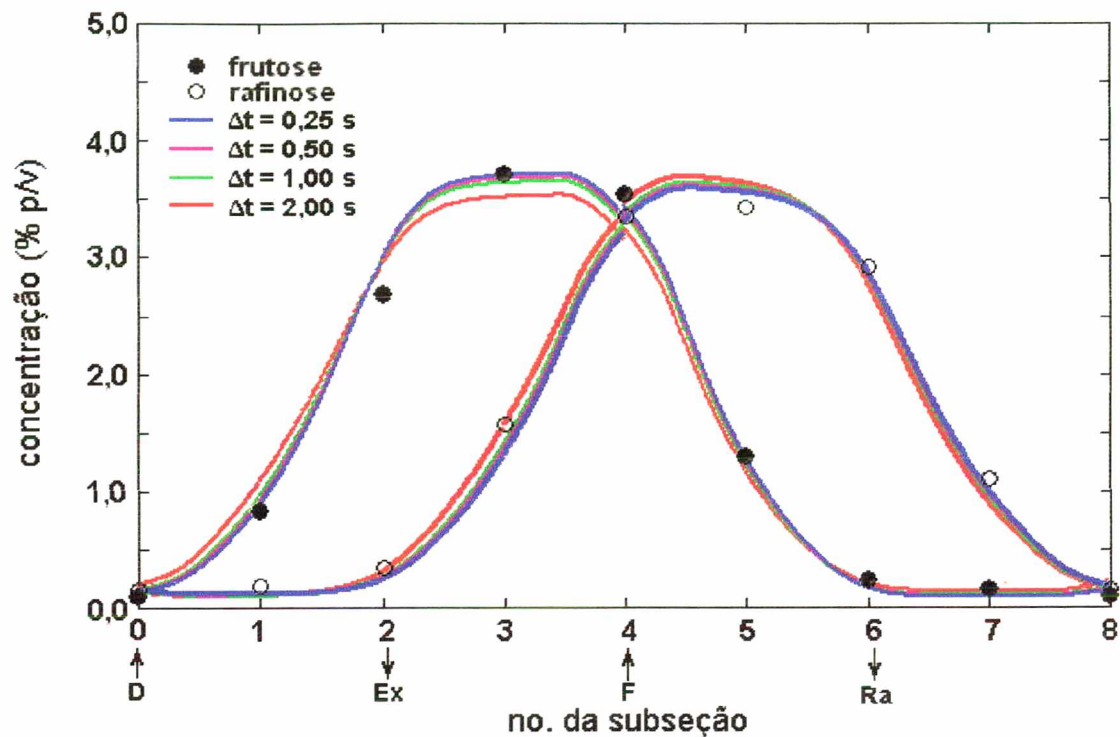


Figura IV.4 – Perfil de concentração das espécies frutose e rafinose na fase líquida no estado cíclico estacionário; (●) e (○) representam pontos experimentais para a frutose e para a rafinose, respectivamente (Ching *et al.*, 1992); as linhas representam os perfis numéricos para os passos de tempo de integração de 0,25 s, 0,5 s, 1 s e 2 s.

Depois deste estudo sobre os parâmetros numéricos para o caso da separação da frutose do carboidrato rafinose, opta-se pela malha 100x10 e tamanho de passo de integração de um (1) segundo para todas as simulações numéricas apresentadas neste trabalho. Estes valores permitem obter aproximações bastante razoáveis, fato que pode ser comprovado pela análise da Figura IV.5, onde compara-se os resultados experimentais e numéricos, usando o Método de Colocação Ortogonal e o modelo de um equivalente leito móvel verdadeiro, publicado por Ching *et al.* (1992) e os resultados numéricos obtidos pelo Método de Volumes

Finitos com malha 100x10 e tamanho de passo de integração de um (1) segundo.

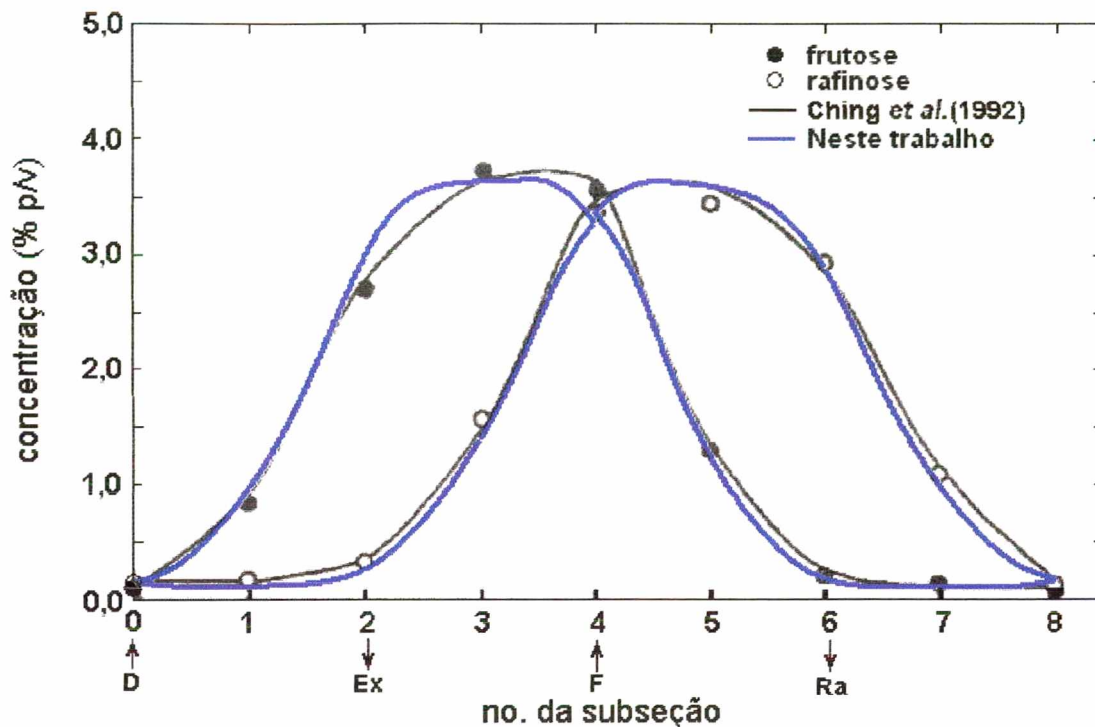


Figura IV.5 – Perfis de concentração das espécies frutose e rafinose na fase líquida no estado cíclico estacionário, com os pontos experimentais e resultados numéricos, usando o Método de Colocação Ortogonal, de Ching *et al.* (1992), e resultados numéricos obtidos neste trabalho, usando o Método de Volumes Finitos.

A Figura IV.5 mostra que os perfis numéricos de concentração para os dois carboidratos obtidos pela metodologia aqui proposta, com malha 100x10 e passo de integração de um (1) segundo, e a metodologia empregada por Ching *et al.* (1992) apresentam uma concordância bastante razoável. Vale lembrar que Ching *et al.* (1992) utilizaram um modelo de uma unidade de LMV equivalente à unidade de LMS utilizada na separação dos carboidratos. Pais *et al.* (1998), em seus estudos, mostraram que podem haver pequenas diferenças entre os perfis de concentração calculados pelo modelo de uma unidade de LMS real e de uma unidade de LMV equivalente.

Para alcançar o estado cíclico estacionário, foram necessários 166 tempos de permutação. As concentrações obtidas numericamente com a metodologia proposta (malha 100x10 e passo de integração de um (1) segundo) são comparadas com a concentração experimental das espécies frutose e rafinose, nas correntes de extrato e de refinado. Para a corrente de extrato, as concentrações experimentais para frutose e rafinose publicadas por Ching *et al.* (1992) são 2,69 e 0,34 % (p/v), respectivamente, e os valores numéricos calculados para estas concentrações são 2,85 e 0,30 % (p/v), indicando desvios de 3,2 % para a frutose e 0,8 % para a rafinose, com relação às respectivas concentrações na corrente de alimentação. Para a corrente de refinado, as concentrações experimentais para frutose e rafinose são 0,25 e 2,89 % (p/v), respectivamente, e os valores numéricos calculados são 0,23 e 2,80 % (p/v), o que fornece um desvio de 0,4 % para a frutose e 1,8 % para a rafinose, com relação às respectivas concentrações na corrente de alimentação. Além destas comparações, Ching *et al.* (1992) ainda publicaram valores experimentais referentes ao desempenho da unidade de LMS utilizada nos experimentos para a separação destes carboidratos; são valores que dizem respeito à pureza e recuperação das espécies nas correntes de refinado e de extrato. A pureza é definida como a fração ou percentual ponderal da concentração da espécie desejada na corrente considerada, corrente de extrato ou de refinado, em relação às demais espécies na corrente. A recuperação é definida como a fração ou percentual ponderal da vazão mássica da espécie desejada na corrente considerada em relação à vazão mássica alimentada da espécie. A comparação entre os valores experimentais destas duas variáveis de desempenho – pureza e recuperação –, e mais uma razão de concentração, definida por Ching *et al.* (1992) como a razão de concentração da espécie coletada na corrente de extrato (ou refinado) pela concentração inicial desta espécie na corrente de alimentação, e os valores numéricos obtidos destas variáveis é apresentada na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Comparação entre os valores experimentais e numéricos de pureza, recuperação e razão de concentração das espécies nas correntes de coleta, na separação de frutose de rafinose, na unidade de LMS.

Variáveis de Desempenho	Pureza (%)		Recuperação (%)		Razão de concentração	
	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado
Correntes						
Experimental (Ching <i>et al.</i> , 1992)	89	92	86	92	0,54	0,58
Numérico (100x10, $\Delta t=0,25$ s)	90	92	92	90	0,57	0,56
Desvio (%)	1,12	~0	6,97	2,17	5,55	3,45
Numérico (100x10, $\Delta t=1$ s)	90	92	91	89	0,57	0,56
Desvio (%)	1,12	~0	5,81	3,26	5,55	3,45

O desvio máximo entre os valores numéricos e experimentais apresentado na Tabela IV.2 é inferior a 7 %, indicando que a metodologia proposta pode ser utilizada na predição do desempenho de uma unidade de leito móvel simulado com relativa precisão, principalmente no tocante à pureza, onde os desvios são inferiores a 1,5 %.

Pode-se verificar ainda que, o emprego de um passo de integração mais reduzido, como no caso de 0,25 segundos, para prever o desempenho da unidade na separação, pode não ser justificado, tendo em vista a pequena diferença dos desvios obtida quando aplicado este passo de integração e o passo de integração de um segundo, com a malha computacional de 100x10.

A fim de ilustrar as definições teóricas apresentadas no Capítulo II, quanto às funções que cada seção da unidade de LMS desempenha em um processo de separação, é mostrado o campo de concentração das duas espécies envolvidas – frutose e rafinose – em todas as quatro seções da unidade, nas Figuras IV.6.a e IV.6.b, no estado cíclico estacionário. As concentrações para a construção destas figuras são coletadas na metade

do intervalo de permutação – campo de concentração instantâneo. A Figura IV.6.a refere-se ao campo de concentração instantâneo da frutose na unidade, enquanto que a Figura IV.6.b refere-se ao campo de concentração instantâneo da rafinose.

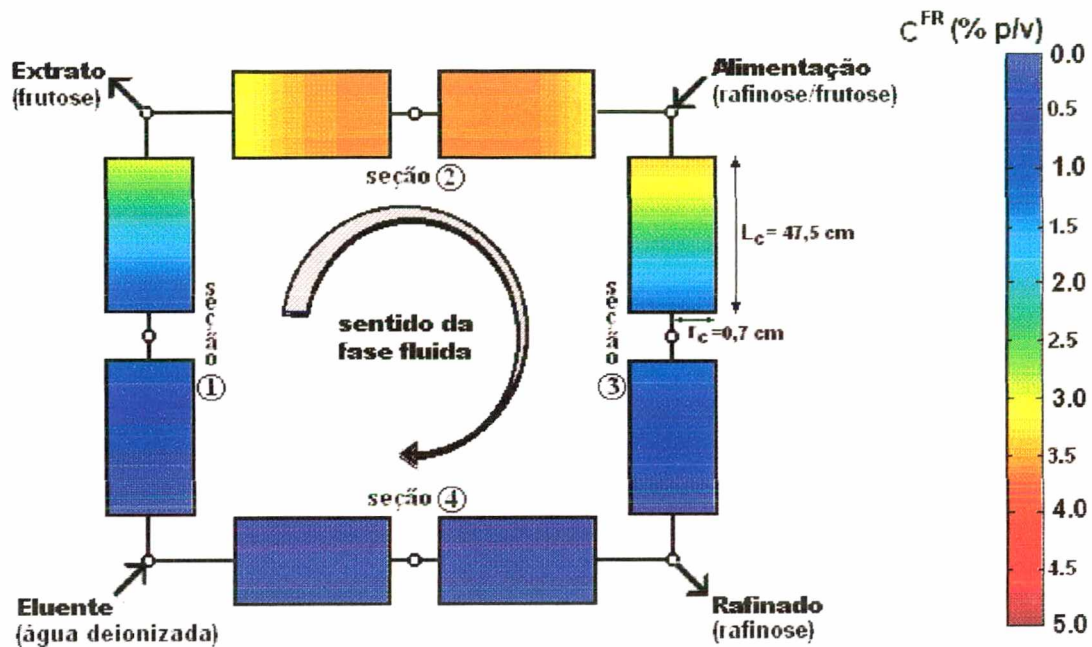


Figura IV.6.a – Campo de concentração instantâneo da frutose na metade do intervalo de permutação na unidade de LMS no estado cíclico estacionário.

Pela análise da Figura IV.6.a, pode-se verificar que as seções 1 e 3 realizam claramente as funções de dessorver e adsorver, respectivamente, a frutose – espécie com mais afinidade com a fase adsorvente –, enquanto que a Figura IV.6.b mostra as seções 2 e 4 executando as funções de dessorver e adsorver, respectivamente, a rafinose – espécie com menor afinidade com a fase adsorvente.

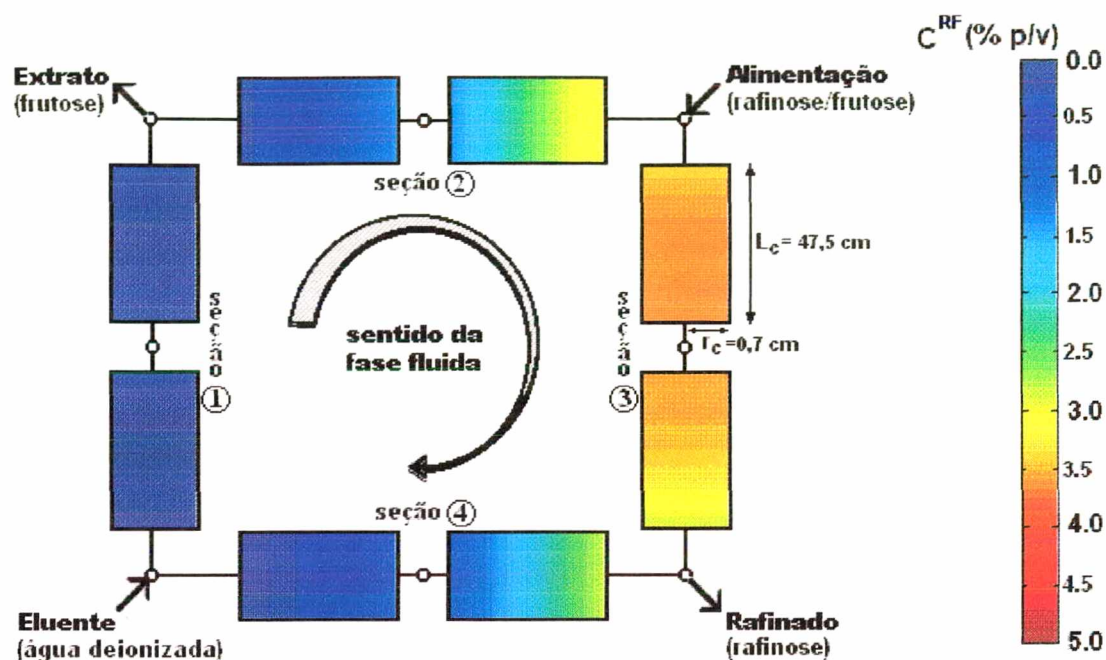


Figura IV.6.b – Campo de concentração instantâneo da rafinose na metade do intervalo de permutação na unidade de LMS no estado cíclico estacionário.

O efeito de algumas variáveis de processo sobre o desempenho da separação dos carboidratos, na unidade de leito móvel simulado, é avaliado através de uma série de simulações, variando-se o tempo de permutação, a vazão da corrente de extrato e de alimentação, e também o comprimento das subseções na unidade. Em todas as situações estudadas, o desempenho do leito móvel simulado é avaliado por quatro variáveis de desempenho: pureza, recuperação, consumo de solvente e produtividade do adsorvente. Estas variáveis de desempenho são definidas, baseadas em uma separação de duas espécies químicas, onde A corresponde à espécie menos retida e B à espécie mais retida no adsorvente, conforme apresentado na Tabela IV.3.

Tabela IV.3 – Variáveis de desempenho para uma mistura binária.

Corrente	Pureza (%)	Recuperação (%)	Cons. de Solvente (l/g)	Produtividade (g/l.s.h)
Rafinado	$\frac{c_A}{c_A + c_B} \cdot 100$	$\frac{c_A \cdot Q_{Ra}}{c_{AF} \cdot Q_F} \cdot 100$	$\frac{(Q_D + Q_F)}{c_A \cdot Q_{Ra}}$	$\frac{c_A \cdot Q_{Ra}}{V_S}$
Extrato	$\frac{c_B}{c_A + c_B} \cdot 100$	$\frac{c_B \cdot Q_{Ex}}{c_{BF} \cdot Q_F} \cdot 100$	$\frac{(Q_D + Q_F)}{c_B \cdot Q_{Ex}}$	$\frac{c_B \cdot Q_{Ex}}{V_S}$

A Figura IV.7 descreve o efeito no desempenho da separação de frutose de rafinose com a mudança do tempo de permutação das correntes externas da unidade de LMS. Os parâmetros do modelo utilizados, bem como as condições de operação na unidade são aquelas apresentadas na Tabela IV.1, exceto o tempo de permutação.

Pela análise da Figura IV.7, quanto ao aspecto pureza das espécies frutose e rafinose, nota-se que um aumento ou diminuição gradativa do tempo de permutação na unidade acarreta em uma diminuição da pureza de ambas as espécies. Apenas em uma região de tempos de permutação – próximos a 390 s – consegue-se obter um valor máximo para a pureza das espécies. A diminuição do tempo de permutação provoca uma influência no fluxo líquido das espécies no sentido contrário ao da fase fluida. Isto afetará o desempenho de todas as seções com relação à realização das suas funções. O efeito sobre a pureza da frutose na corrente de extrato é maior pois na seção 2, onde a espécie rafinose deveria seguir no sentido da fase fluida, recebe uma influência no sentido contrário, e acaba por contaminar a corrente de extrato onde a frutose é coletada. Na corrente de refinado, por sua vez, também acontece uma diminuição na pureza da rafinose, decorrente do deslocamento indevido de uma porção da espécie frutose na seção 1 no sentido contrário ao da fase fluida, mas seu efeito é menor visto que há mais uma seção para esta porção da espécie frutose deslocar-se – seção 4 – para contaminar a corrente de refinado.

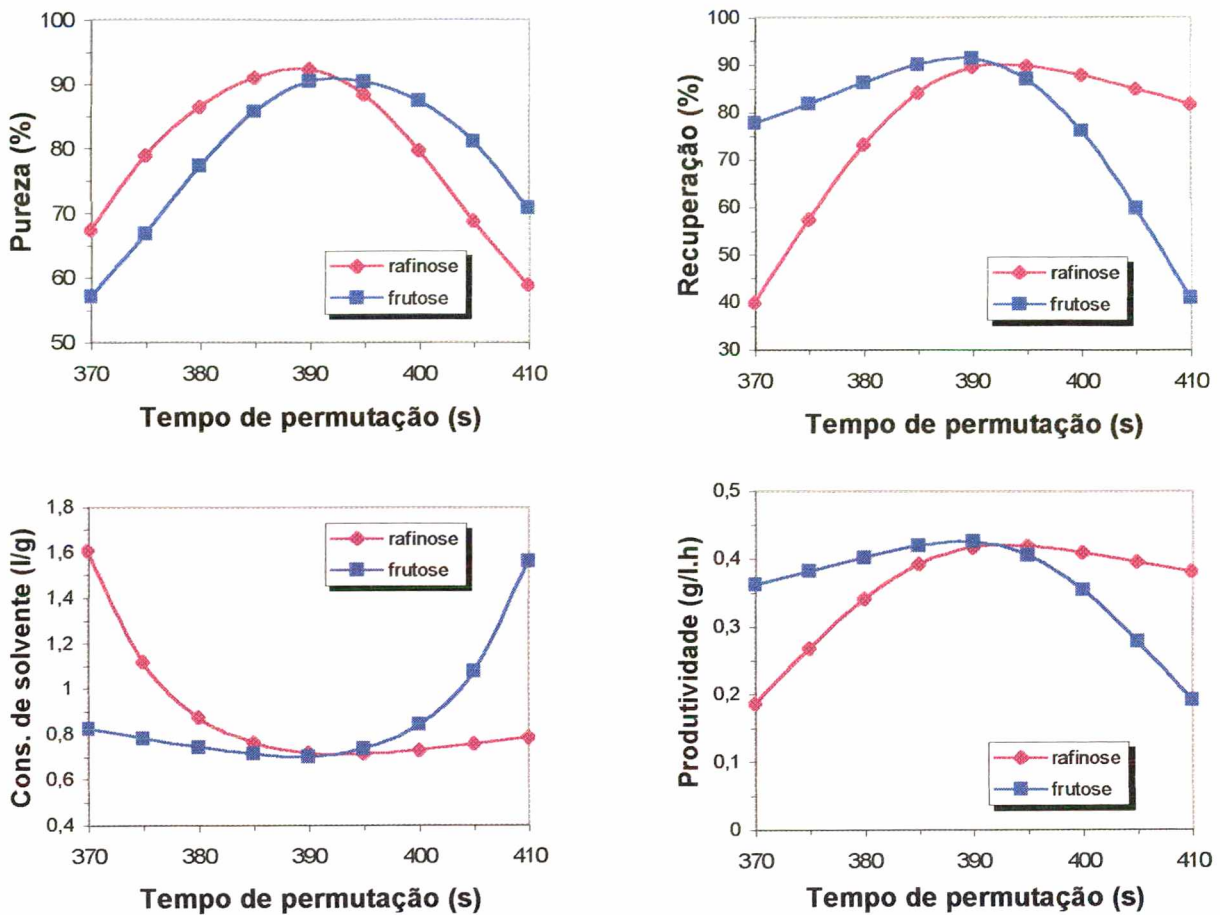


Figura IV.7 – Influência da condição de operação, tempo de permutação (t^*), no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose.

Por outro lado, se ocorre um aumento do tempo de permutação, a influência no fluxo líquido das espécies agora é no sentido da fase fluida, e a pureza da espécie, que é diretamente afetada com isto, é a da corrente de refinado onde a espécie frutose, que deveria seguir rigorosamente no sentido contrário ao da fase fluida na seção 3, recebe uma influência no sentido da fase fluida e contamina a rafinose na corrente de refinado. A pureza da frutose na corrente de extrato também é afetada, mas de forma menos acentuada visto que a espécie rafinose na seção 4, que deveria ser adsorvida completamente, passa à seção 1 e consequentemente contaminará a frutose na corrente de extrato.

Ao observar a Figura IV.7 com respeito à recuperação, verifica-se que, para uma diminuição do tempo de permutação, a frutose na corrente de extrato é mais recuperada que a rafinose na corrente de refinado; e com um aumento do tempo de permutação a rafinose desta vez é que é mais recuperada. Ao se observar atentamente o aspecto recuperação na Figura IV.7, verifica-se que o comportamento das curvas das espécies são invertidas quando comparadas com as curvas de pureza de ambas. Isto pode ser evidenciado claramente ao se atentar para o fato de que uma espécie, ao contaminar uma dada corrente, diminui a pureza da espécie coletada nesta corrente e então deixa de ser recuperada na corrente em que deveria ser coletada. Como exemplo, toma-se a espécie frutose. Com o aumento do tempo de permutação, a pureza da rafinose na corrente de refinado é menor que a pureza da frutose na corrente de extrato. Isto significa que uma porção maior de frutose está contaminando a corrente de refinado, e em consequência deixando de ser recuperada na corrente de extrato.

As variáveis de desempenho consumo de solvente e produtividade do adsorvente no estudo do tempo de permutação são um reflexo do comportamento da concentração das espécies nas correntes de saída, já que a vazão das correntes de alimentação e de eluente, e o volume de adsorvente nas subseções permanecem constantes. Observa-se que há uma região nestas curvas onde o consumo de eluente é mínimo e a produtividade é máxima para as duas espécies – em torno de 390 s.

O estudo sobre a influência da variação da vazão das correntes de extrato e de alimentação é realizado através das Figuras IV.8 e IV.9, respectivamente. Em todos estes estudos, as vazões totais das correntes de entrada e saída da unidade ficam constantes e iguais a 1,6 ml/min.

Para a Figura IV.8, que descreve o efeito das mudanças da vazão da corrente de extrato, as vazões das correntes de alimentação e de eluente permanecem constantes e iguais a 0,5 e 1,1 ml/min, respectivamente, enquanto que a vazão da corrente de refinado varia de forma a conservar o

balanço global de massa. Os outros parâmetros são aqueles apresentados na Tabela IV.1.

No estudo do efeito da vazão da corrente de alimentação – Figura IV.9 – quem permanecem constantes são as vazões das correntes de refinado e extrato – 0,8 ml/min cada – sendo que desta vez é a vazão da corrente de eluente que varia de maneira a conservar o balanço global de massa. Neste caso também os outros parâmetros são aqueles apresentados na Tabela IV.1.

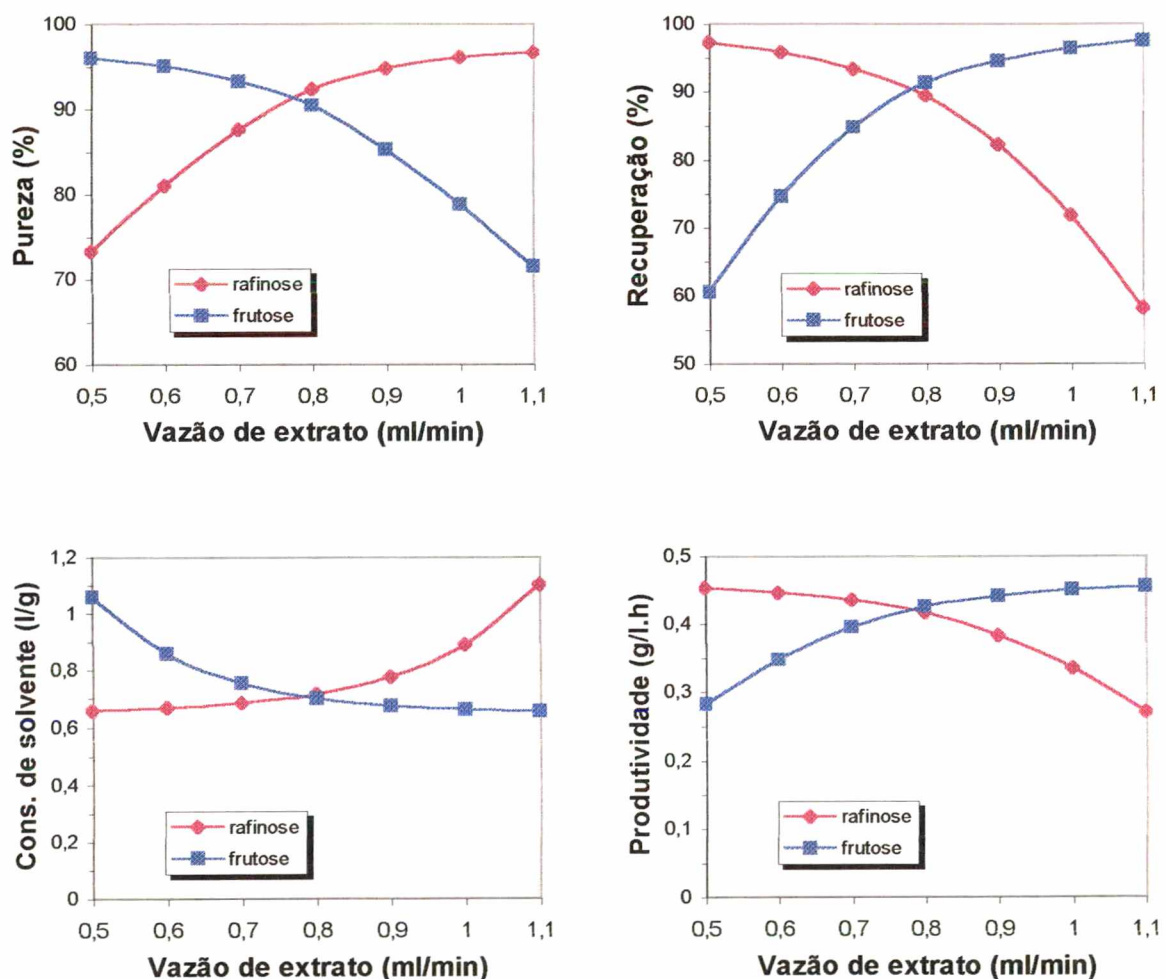


Figura IV.8 – Influência da condição de operação, vazão da corrente de extrato, no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose.

Analisando-se a Figura IV.8, quanto à pureza das espécies, uma diminuição da vazão da corrente de extrato provoca um aumento na

pureza da frutose – espécie coletada na corrente de extrato – e uma diminuição na pureza da rafinose – espécie coletada na corrente de refinado. O inverso ocorre se a vazão da corrente de extrato é aumentada. Portanto dependendo da magnitude da vazão da corrente de extrato, pode-se favorecer a pureza de uma ou outra espécie.

Ao alterar a vazão da corrente de extrato, as velocidades intersticiais da fase fluida nas seções 2 e 3 são alteradas como consequência do balanço de massa nos nós da unidade. Diminuindo a vazão no extrato, aumenta-se as velocidades intersticiais nas seções indicadas, e então as funções desempenhadas por estas seções podem não ser efetuadas de maneira adequada. Com o aumento destas velocidades, ocorre uma influência no fluxo líquido das espécies nas seções 2 e 3 no sentido da fase fluida, fazendo com que a pureza da rafinose diminua por causa do deslocamento indesejável de uma porção de frutose em direção à corrente de refinado, enquanto a pureza da frutose no extrato fica aumentada. Agora, aumentando a vazão da corrente de extrato, diminui-se as velocidades nas seções 2 e 3, ocorrendo uma influência no fluxo líquido das espécies nestas seções no sentido contrário à fase fluida, provocando um deslocamento indesejável da rafinose em direção à corrente de extrato, contaminando-a.

Para a recuperação, verifica-se que, para um aumento da vazão da corrente de extrato, a recuperação da frutose na corrente de extrato é superior à recuperação da rafinose na corrente de refinado; e que, para uma diminuição da vazão da corrente de extrato, a recuperação da frutose torna-se inferior à encontrada para a rafinose. A variável recuperação, como comentado anteriormente, é consequência de uma maior ou menor contaminação das espécies. Como exemplo, pode-se citar a frutose quando a vazão da corrente de extrato diminui. Com esta diminuição, a pureza do refinado é inferior à pureza do extrato, decorrente de uma contaminação da frutose na corrente de refinado. Portanto, a frutose não é amplamente recuperada na corrente de extrato; o inverso ocorre com a rafinose.

Quanto ao consumo de solvente e a produtividade, observa-se que há uma região onde a vazão da corrente de extrato propicia um mínimo consumo de solvente com uma máxima produtividade do adsorvente para as duas espécies juntas – região em torno de 0,8 ml/min. Neste estudo também as vazões das correntes de alimentação e de eluente permanecem fixas, e ainda o volume de adsorvente, sendo o comportamento das curvas de consumo de solvente e produtividade um reflexo da concentração das espécies nas correntes de coleta e, principalmente, das próprias vazões destas correntes.

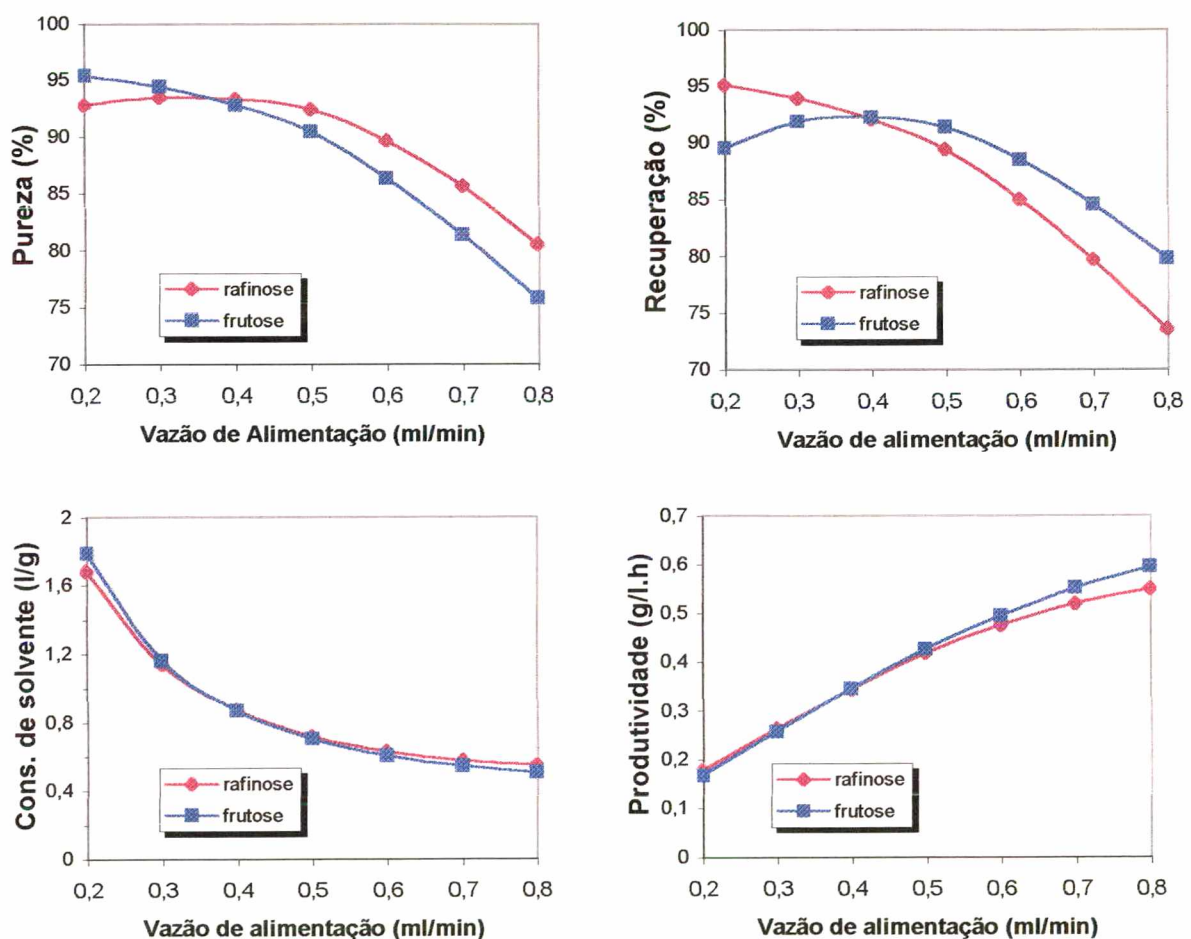


Figura IV.9 – Influência da condição de operação, vazão da corrente de alimentação, no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose.

Analisando-se a Figura IV.9, que ilustra a influência da vazão da corrente de alimentação no desempenho da separação, verifica-se que com o aumento da vazão da corrente de alimentação, ocorre uma diminuição na pureza de ambas as espécies. Ao diminuir a vazão da corrente de alimentação, e então aumentar a vazão da corrente de eluente, as velocidades intersticiais nas seções 1 e 2 são aumentadas, novamente decorrente do balanço de massa nos nós da unidade. Com isto o fluxo líquido das espécies é influenciado no sentido da fase fluida nestas seções, fazendo com que a pureza da frutose aumente na corrente de extrato de maneira mais pronunciada. A pureza da rafinose também aumenta, mas apenas até um certo ponto (em torno de 0,35 ml/min) onde a partir daí começa a decrescer. Este decréscimo pode estar associado à passagem da espécie frutose para a seção 3 que não consegue a adsorver completamente. Com o aumento da vazão da corrente de alimentação, as velocidades nas seções 1 e 2 diminuem, influenciando o fluxo líquido das espécies no sentido contrário à fase fluida. Isto provocará uma contaminação da rafinose na corrente de extrato, diminuindo portanto a pureza da frutose nesta corrente. A contaminação na corrente de refinado pela frutose também é sentida sabendo que a seção responsável pela regeneração do adsorvente pode não ter realizado tal função adequadamente.

Para a variável recuperação, quando a vazão da corrente de alimentação é alterada, percebe-se o seguinte comportamento: para um aumento da vazão da corrente de alimentação, a recuperação de ambas as espécies diminui, enquanto que uma diminuição gradativa desta vazão, pelo menos até 0,2 ml/min, verifica-se que a recuperação da rafinose na corrente de refinado torna-se maior e a recuperação da frutose na corrente de extrato passa por um valor máximo e começa a decrescer novamente.

Quanto ao consumo de solvente e a produtividade, observa-se que ambos são favoráveis quando ocorre um aumento na vazão da corrente de alimentação, isto é, são mínimo e máxima, respectivamente. Ao saber que

a soma das vazões das correntes de alimentação e de eluente permanece constante, assim como o volume de adsorvente na unidade e as vazões das correntes de saída, nota-se que o comportamento destas variáveis – consumo de solvente e produtividade do adsorvente – é apenas dependente da concentração das espécies nas correntes de saída, refletindo seu comportamento.

Na Figura IV.10, é apresentado o efeito sobre o desempenho no processo de separação de frutose de rafinose na unidade de LMS ao alterar o comprimento das subseções da unidade. Para isto, utilizou-se todas as condições de operação (salvo o comprimento das subseções) e os parâmetros do modelo presentes na Tabela IV.1.

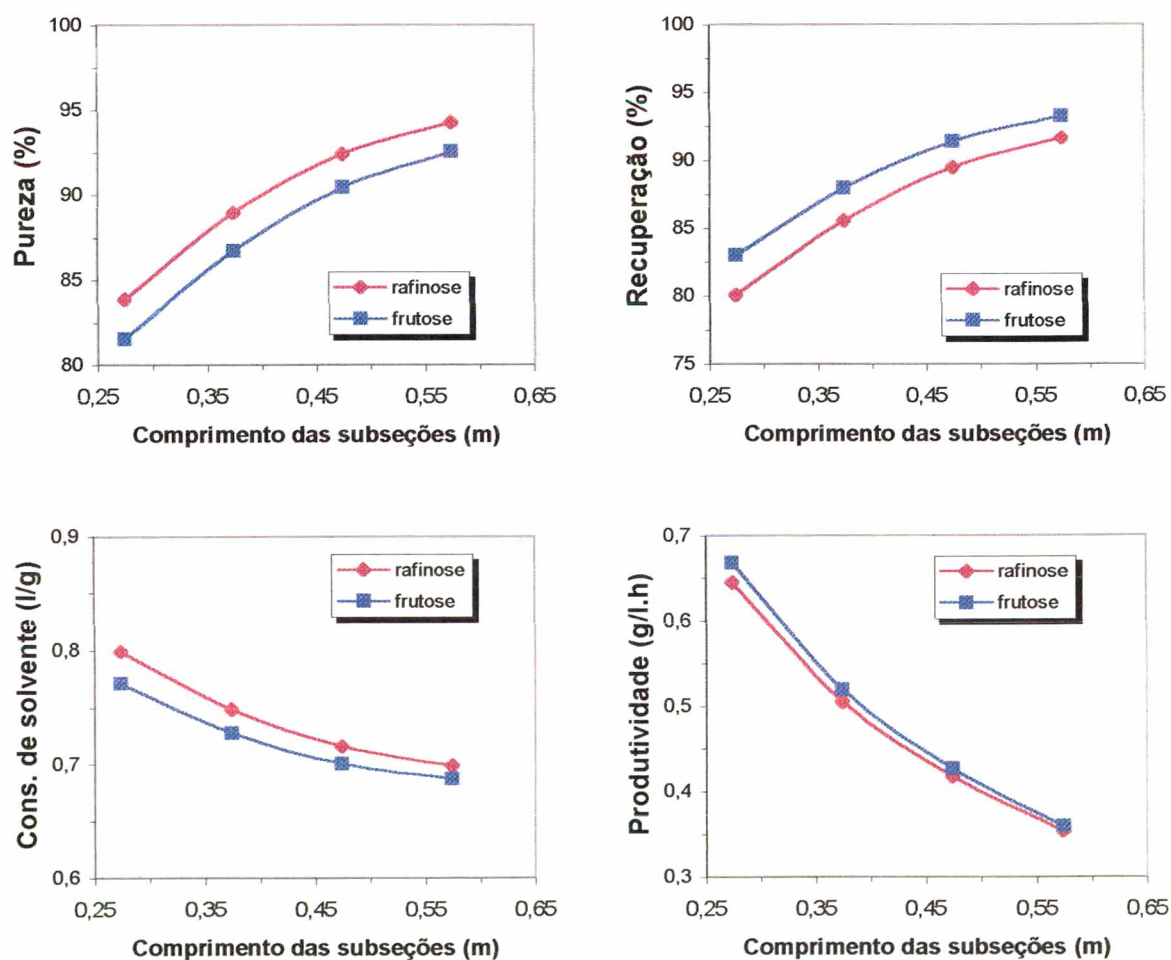


Figura IV.10 – Influência da condição de operação, comprimento das subseções, no desempenho da unidade de LMS, na separação de frutose de rafinose.

Pela análise da Figura IV.10, observa-se que, com o aumento do comprimento das subseções, a pureza e a recuperação das espécies químicas são aumentadas, mas seu aumento não é tão pronunciado na mudança de 0,475 m para 0,575 m quanto é para a alteração do comprimento das subseções de 0,275 m para 0,375 m. Isto mostra que ao se aumentar ainda mais o comprimento das subseções, o ganho sobre estas variáveis de desempenho das espécies não é tão vantajoso. Quanto ao consumo de solvente, verifica-se um menor consumo quando o comprimento das subseções é aumentado, enquanto a produtividade diminui para este aumento, já que o volume de adsorvente torna-se maior na unidade.

IV.2 Separações de Enantiômeros

A importância da separação de isômeros ópticos está nos diferentes valores terapêuticos que estes compostos enantiomericamente puros possuem, havendo certo interesse nos campos relacionados à saúde. A fim de corroborar o conhecimento sobre a simulação numérica da separação de enantiômeros, com a metodologia proposta no Capítulo III, são resolvidos dois casos de separação enantiomérica cromatográfica em uma unidade de LMS: a separação de enantiômeros de 1,1'-bi-2-naftol e a separação de enantiômeros de 1a,2,7,7a-tetrahidro-3-metoxinafta-(2,3b)-oxirano (epóxido *Sandoz*).

IV.2.1 Separação de enantiômeros de 1,1'-bi-2-naftol

Na separação cromatográfica de enantiômeros de 1,1'-bi-2-naftol, utiliza-se o 3,5-dinitrobenzoil fenilglicina covalentemente incorporado à sílica gel como fase estacionária e heptano-isopropanol 72/28% (volume/volume) como eluente. Este sistema tem sido alvo de pesquisa de Pais *et al.* (1997a, b, 1998), que tem avaliado o desempenho de unidades de LMS neste processo, e alguns aspectos relacionados à simulação destes equipamentos.

Pais *et al.* (1997a, b, 1998) publicaram os resultados alcançados na separação cromatográfica de enantiômeros de bi-naftol, obtidos em uma unidade piloto de LMS, composta por oito colunas de leito fixo em uma configuração 2-2-2-2. Cada coluna tinha 10,5 cm de comprimento, e 26 mm de diâmetro interno, empacotada com partículas de sílica-gel de diâmetro na faixa de 25 a 40 µm. A temperatura foi fixada em 25 °C. As condições experimentais para a unidade piloto de LMS utilizadas por Pais *et al.* (1997a) estão presentes na Tabela IV.4. Pais *et al.* (1997a) ainda simularam este processo considerando os efeitos da transferência de

massa e da dispersão axial para um LMV equivalente ao LMS utilizado. As equações deste modelo foram numericamente resolvidas usando o *software* PDECOL, baseado no Método de Colocação Ortogonal em elementos finitos. Pais *et al.* (1998) resolveram este mesmo processo, desta vez utilizando um modelo que considerava a real concepção do LMS utilizado. Os parâmetros do modelo estão presentes na Tabela IV.4.

Quanto ao equilíbrio de adsorção, foram usadas as isothermas do tipo bi-Langmuir (Pais *et al.*, 1997a),

$$q_A^* = \frac{2,69C_A}{1 + 0,0336C_A + 0,0466C_B} + \frac{0,10C_A}{1 + C_A + 3C_B} \quad (\text{IV.1})$$

$$q_B^* = \frac{3,73C_B}{1 + 0,0336C_A + 0,0466C_B} + \frac{0,30C_B}{1 + C_A + 3C_B} \quad (\text{IV.2})$$

onde o subscrito *B* representa o enantiômero mais adsorvido e o subscrito *A* o enantiômero menos adsorvido.

Tabela IV.4 – Condições de operação e parâmetros do modelo da separação de enantiômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS.

Condições de Operação		Parâmetros	
$C_{A,o}$	2,9 g/l	Coef. transf. massa (k_t)	6,0 min ⁻¹
$C_{B,o}$	2,9 g/l	Coef. dispersão axial (D_a)	0,175 cm ² /min
Q_F (alimentação)	3,64 ml/min		
Q_D (eluente)	21,45 ml/min	Número de Colunas	8 (2-2-2-2)
Q_R (refinado)	9,09 ml/min	Comprimento(L_c)	10,5 cm
Q_E (extrato)	16,00 ml/min	Diâmetro (d)	2,6 cm
$Q_{\text{Recirculação}}$	35,38 ml/min	Porosidade(ϵ)	0,4
t^*	2,75 min		

* adsorvente/eluente: 3,5-dinitrobenzoil fenilglicina covalentemente incorporado à sílica gel/heptano-isopropanol 72/28% (volume/volume).

Empregando-se a formulação apresentada no Capítulo III, utilizando todas as informações pertinentes ao processo apresentadas na Tabela IV.4, obtém-se perfis numéricos de concentração dos isômeros de bi-naftol que são comparados com os melhores resultados obtidos por Pais *et al.* (1998). Na Figura IV.11 pode-se visualizar esta comparação, entre os perfis numéricos de concentração, e os dados experimentais publicados por Pais *et al.* (1998) para os isômeros.

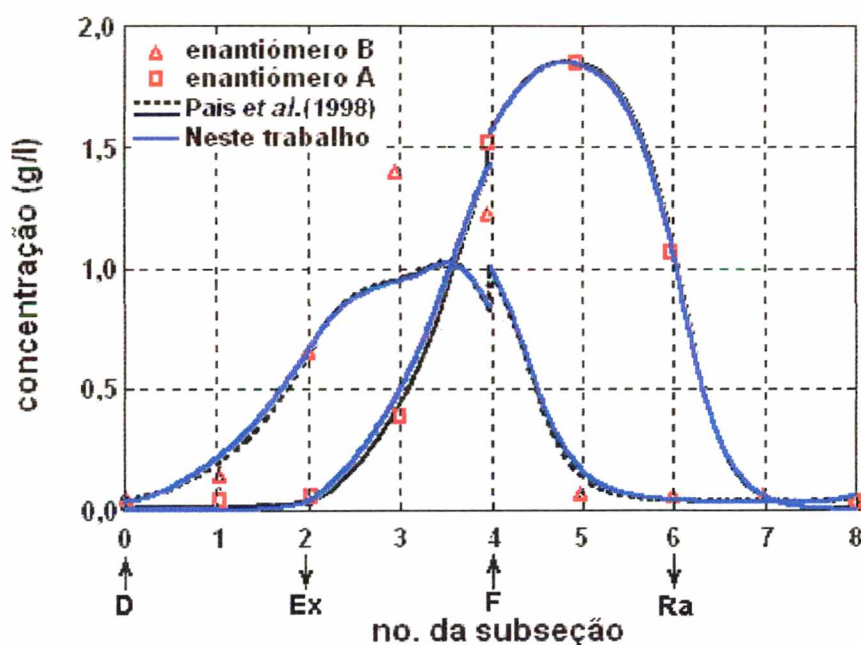


Figura IV.11 – Perfil de concentração dos isômeros de bi-naftol na fase líquida no estado cíclico estacionário; (□) e (Δ) representam pontos experimentais para o enantiômero menos adsorvido (A) e mais adsorvido (B), respectivamente (Pais *et al.*, 1998); (—) e (---) representam os perfis obtidos numericamente por Pais *et al.* (1998); e (—) representa os perfis obtidos numericamente pela metodologia proposta (malha 100x10).

Os dados experimentais que definem o perfil de concentração para as espécies na unidade de LMS piloto foram coletados na metade de um intervalo de tempo de permutação, quando a unidade já encontrava-se em estado cíclico estacionário e, portanto, trata-se de um perfil instantâneo de concentração. Assim como os dados experimentais, os

perfis de concentração numéricos também são referentes a valores de concentração a 50% do tempo de permutação.

A malha empregada nesta simulação foi a malha 100x10 com passo de integração de um (1) segundo, já que estes parâmetros numéricos geraram perfis de concentração com muito boa concordância com os dados experimentais. Para alcançar o estado cíclico estacionário, foram necessários 90 tempos de permutação. Pela análise da Figura IV.11 observa-se que os resultados numéricos apresentam uma boa aproximação aos dados experimentais, exceto para a concentração do enantiômero mais adsorvido na seção 2. Este desvio também foi verificado por Pais *et al.* (1997a, b, 1998), sendo justificado por alguma variação da vazão interna nesta seção, ou ainda relacionado à descrição aproximada do equilíbrio de adsorção binária.

Neste sistema ainda foram determinados, por Pais *et al.* (1997a, b), os parâmetros de desempenho experimentais por análises de amostras de extrato e refinado coletadas durante um intervalo de permutação inteiro, depois de alcançado o regime permanente. Estes parâmetros são mostrados na Tabela IV.5, juntamente com os valores destes parâmetros conseguidos numericamente por Pais *et al.* (1997a), onde aplicaram o modelo de um LMV equivalente, por Pais *et al.* (1998) e pela metodologia aqui proposta (malha 100x10 e passo de integração de um segundo), onde nestes últimos é aplicado o modelo de um real LMS. Há uma boa concordância entre os resultados experimentais e os resultados numéricos, com desvio máximo inferior a 1,5 %. Isto comprova que o algoritmo desenvolvido é uma ferramenta útil para a predição do comportamento de uma unidade de LMS.

Tabela IV.5 – Comparação entre as variáveis de desempenho obtidas experimentalmente e por simulação para a separação de isômeros de bi-naftol.

Corrente	Pureza (%)		Recuperação (%)		Cons. de Solvente (l/g)		Produtividade (g/l.s.h)	
	Ex	Ra	Ex	Ra	Ex	Ra	Ex	Ra
Experimental (Pais et al.,1997a)	93,0	96,2	97,3	91,6	2,44	2,59	2,31	2,17
Numérico (Pais et al.,1997a)	95,4	97,6	*	*	*	*	*	*
Desvio (%)	2,58	1,45	—	—	—	—	—	—
Numérico (Pais et al.,1998)	93,8	97,3	*	*	*	*	*	*
Desvio (%)	0,86	1,14	—	—	—	—	—	—
Numérico (Neste trabalho)	91,8	96,0	96,3	91,4	2,47	2,59	2,28	2,18
Desvio (%)	1,29	0,21	1,03	0,22	1,23	~ 0	1,30	0,46

* resultados não publicados.

As condições de operação e alguns parâmetros presentes na Tabela IV.4 são utilizados para simular a separação de isômeros de bi-naftol e analisar o efeito do coeficiente de transferência de massa global efetivo sobre o processo. Os resultados estão apresentados na Figura IV.12, onde os perfis de concentração no estado cíclico estacionário para as duas espécies de enantiômeros envolvidos são mostrados para os valores de coeficiente de transferência de massa global efetivo de $0,1 \text{ s}^{-1}$ e $0,03 \text{ s}^{-1}$.

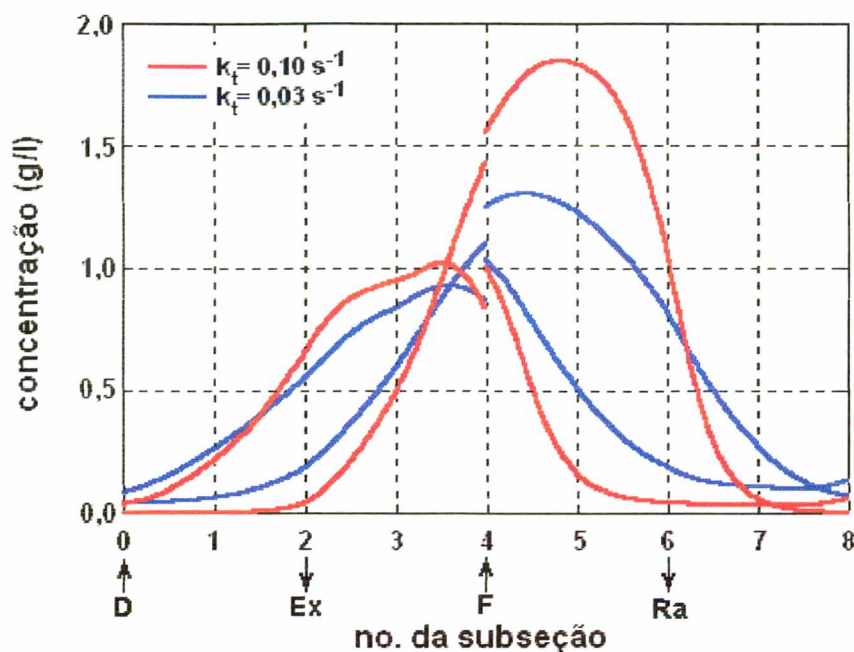


Figura IV.12 – Influência do coeficiente de transferência de massa global efetivo sobre o perfil de concentração, no estado cíclico estacionário, na unidade de LMS.

Pela observação da Figura IV.12 verifica-se uma melhor separação dos isômeros recuperados nas correntes de refinado e extrato para o coeficiente de transferência de massa global efetivo (k_t) mais elevado. O parâmetro k_t reflete a resistência à transferência de massa das espécies entre as fases fluida e adsorvente no sistema. Altos valores deste parâmetro indicam uma resistência menor, podendo melhorar a eficiência da separação.

A descrição do comportamento de uma unidade de LMS pode ser realizada de três maneiras: a evolução exata dos perfis de concentração na unidade, perfis de concentração média, calculados em cada intervalo de permutação das correntes externas na unidade – conforme equação (IV.3) –, e perfis de concentração instantânea, avaliados exatamente na metade dos intervalos de permutação (Pais *et al.*, 1998; Chu e Hashim, 1995). Para demonstrar estas três formas de representar o comportamento de uma unidade de LMS, foram elaboradas as Figuras

IV.13, IV.14 e IV.15, para 4, 8 e 12 subseções na unidade, respectivamente.

$$\bar{C}_i = \frac{\int_0^{t^*} C_i dt}{t^*} \quad (\text{IV.3})$$

As Figuras IV.13, IV.14 e IV.15 mostram as formas de descrição do comportamento da unidade quanto à concentração das espécies na corrente de refinado e de extrato na separação de uma mistura racêmica de enantiômeros de bi-naftol para unidades de LMS compostas de 4, 8 e 12 subseções. Neste estudo, o comprimento das seções para as três unidades de LMS é mantido constante. O tempo de permutação é escolhido de forma a ficar constante a razão comprimento de uma subseção e o tempo de permutação. Estes valores podem ser visualizados na Tabela IV.6.

Tabela IV.6 – Unidades de LMS com números de subseções diferentes.

nº de subseções	L_j (cm)	L_c (cm)	t^* (min)	L_c/t^* (cm/min)
4	21,0	21,0	6,0	3,5
8	21,0	10,5	3,0	3,5
12	21,0	7,0	2,0	3,5

As simulações foram realizadas, empregando-se a malha 100x10 e passo de integração de um (1) segundo. Para todas as três unidades utilizou-se as mesmas condições de operação – exceto tempo de permutação e comprimento das subseções – e parâmetros do modelo presentes na Tabela IV.4.

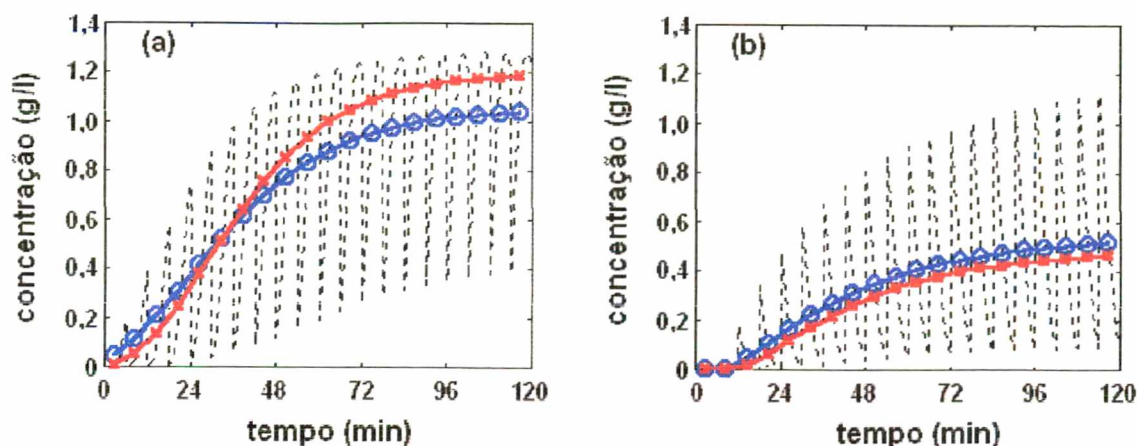


Figura IV.13 – Perfis de concentração de isômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS com quatro subseções (a) isômero menos adsorvido na corrente de refinado, (b) isômero mais retido na corrente de extrato; (---) perfil de concentração transiente exato na unidade, (\ominus) perfil de concentração média no intervalo de permutação, (\otimes) perfil de concentração instantâneo na metade do intervalo de permutação.

Em seus estudos, Pais et al. (1998) mostraram que o aumento do número de subseções em uma unidade de LMS torna a equivalência entre esta e uma unidade de LMV cada vez maior, e que no caso de um número infinito de subseções, com o tempo de permutação infinitesimal, a similaridade seria perfeita. De fato, ao comparar as Figuras IV.13, IV.14 e IV.15, verifica-se que a amplitude do perfil transiente exato de concentração começa a reduzir para ambas as espécies conforme se aumenta o número de subseções. O que se espera é que este perfil transiente aproxime-se a uma linha à medida que faz-se o número de subseções tender a infinito. Assim chegar-se-ia a um perfil de concentração para as espécies idêntico ao de uma unidade de LMV no seu estado estacionário característico. É evidente que as concentrações médias e instantâneas na metade do tempo de permutação para as espécies na unidade tendem a coincidir-se, quando a variação da concentração no intervalo de permutação torna-se menor.

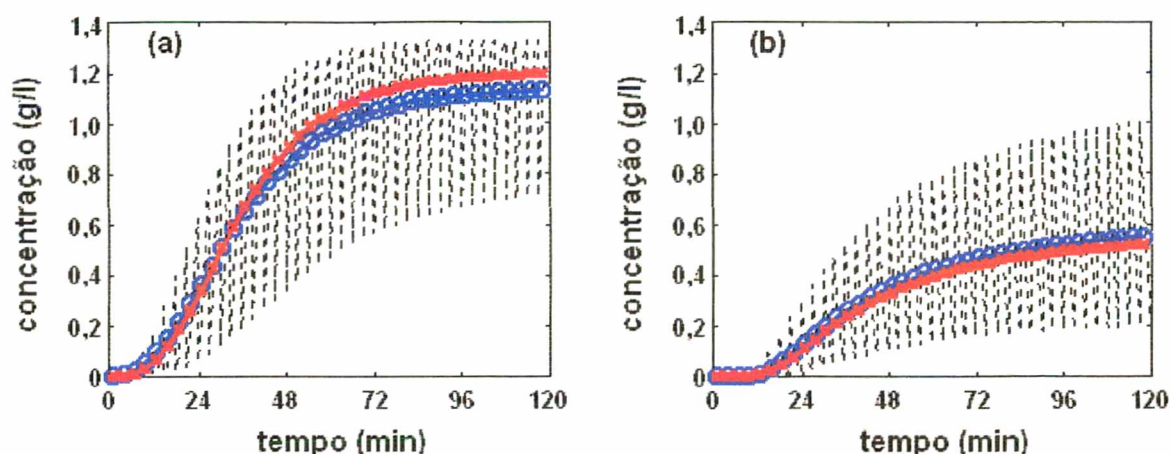


Figura IV.14 – Perfis de concentração de isômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS com oito subseções (a) isômero menos adsorvido na corrente de refinado, (b) isômero mais retido na corrente de extrato; (---) perfil de concentração transiente exato na unidade, (\ominus) perfil de concentração média no intervalo de permutação, (\otimes) perfil de concentração instantâneo na metade do intervalo de permutação.

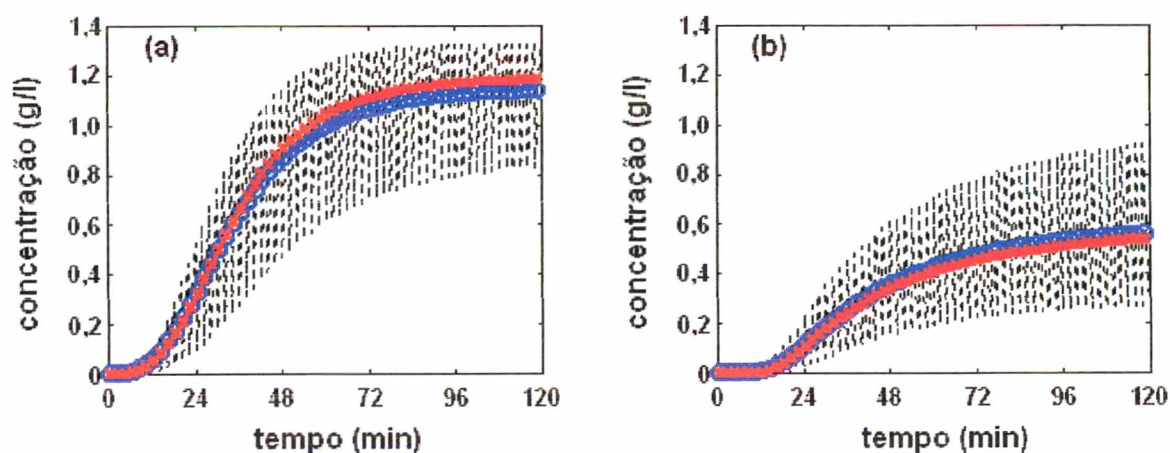


Figura IV.15 – Perfis de concentração de isômeros de bi-naftol em uma unidade de LMS com doze subseções (a) isômero menos adsorvido na corrente de refinado, (b) isômero mais retido na corrente de extrato; (---) perfil de concentração transiente exato na unidade, (\ominus) perfil de concentração média no intervalo de permutação, (\otimes) perfil de concentração instantâneo na metade do intervalo de permutação.

Na Tabela IV.7 estão ilustradas a pureza e a recuperação das espécies nas correntes de refinado e de extrato na separação, usando as respectivas unidades com número de subseções indicado. Os valores das variáveis de desempenho de separação – pureza e recuperação – para o

LMS com maior número de subseções é levemente superior aos valores encontrados para o LMS composto de oito subseções. A escolha da quantidade de subseções a ser utilizada no sistema deve levar em conta os aspectos econômicos e o grau de pureza desejado no processo.

Tabela IV.7 – Pureza e recuperação dos isômeros de bi-naftol para as unidades de LMS com diferentes números de subseções.

nº de subseções	Pureza (%)		Recuperação (%)	
	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado
4	90,9	86,4	85,6	91,4
8	97,3	91,6	92,1	97,4
12	98,3	93,9	93,5	98,2

Com intuito de verificar o efeito das variáveis de operação tempo de permutação, vazão da corrente de extrato e a vazão da corrente de alimentação sobre o desempenho da unidade de LMS com oito subseções, no caso da separação cromatográfica de isômeros de bi-naftol, é realizada uma série de simulações utilizando o algoritmo desenvolvido. Novamente, nas situações estudadas adiante, o desempenho do leito móvel simulado é avaliado pelas quatro variáveis de desempenho definidas na Tabela IV.3.

A Figura IV.16 apresenta o comportamento da unidade de leito móvel simulado perante a variação do tempo de permutação das correntes na unidade, para o caso da separação cromatográfica de isômeros de bi-naftol. As condições de operação são aquelas presentes na Tabela IV.4 – exceto o tempo de permutação. A vazão total das correntes de entrada e saída é mantida constante e igual a 25,09 ml/min cada.

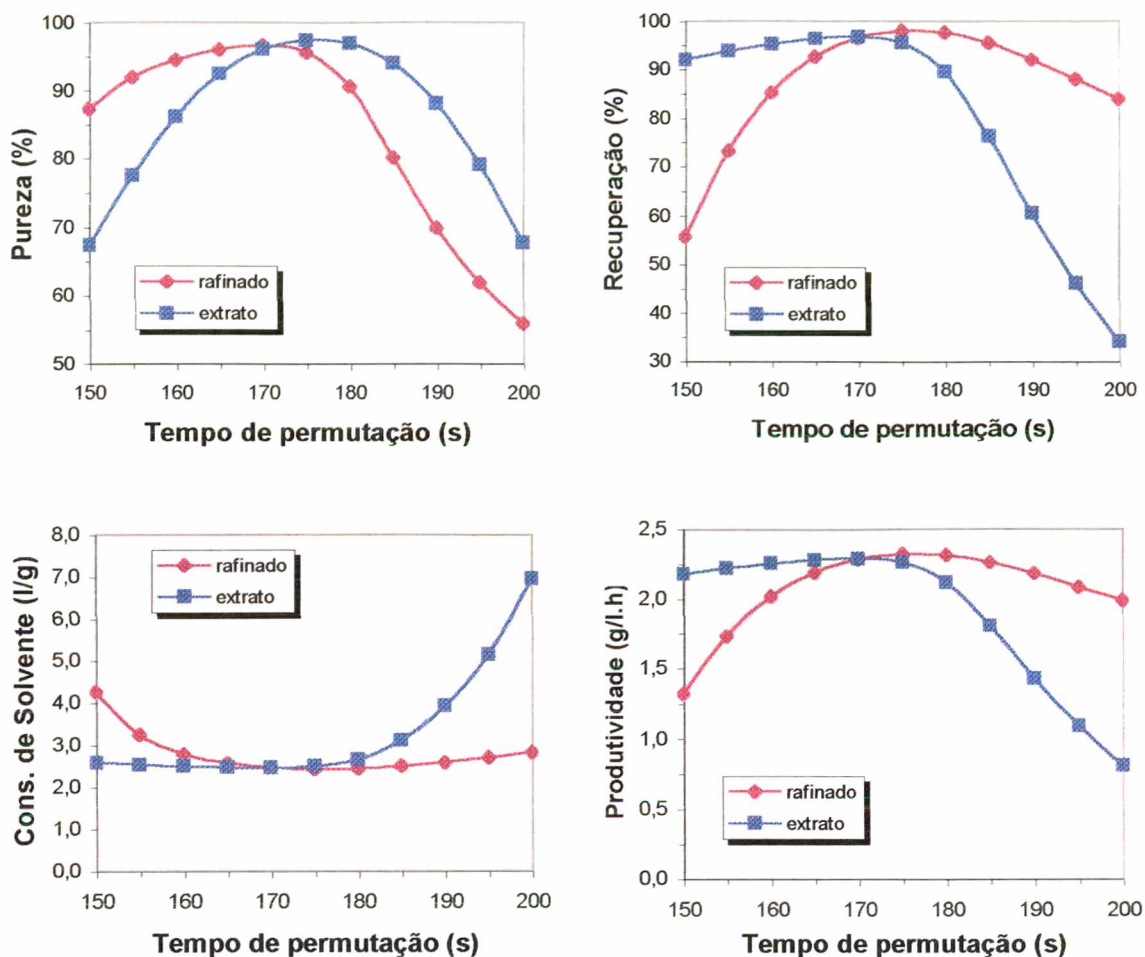


Figura IV.16 – Influência da variação do tempo de permutação sobre as variáveis de desempenho da unidade de leito móvel simulado, na separação de enantiômeros de bi-naftol.

Conforme ilustra a Figura IV.16, a medida que o tempo de permutação aumenta, tem-se um decréscimo na pureza de ambas as correntes – refinado e extrato; o mesmo é verificado quando o tempo de permutação diminui, embora a amplitude das curvas se invertam. Com o aumento do tempo de permutação, o fluxo líquido de ambas as espécies recebe uma influência no sentido da fase fluida. Tal fato acarretará em uma contaminação ‘direta’ da espécie *B* – enantiômero mais adsorvido – na corrente de refinado e, posteriormente, uma contaminação da espécie *A* – enantiômero menos adsorvido – na corrente de extrato. Por existirem três seções entre a corrente de alimentação e a corrente de extrato, e apenas uma entre a corrente de alimentação e a de refinado, a

contaminação torna-se mais acentuada nesta última. No caso de tempo de permutação pequeno, a influência no fluxo líquido das espécies é no sentido contrário à fase fluida, o que causará uma contaminação maior agora na corrente de extrato. Portanto, verifica-se que para estas condições de operação (caso referência), os melhores valores para o tempo de permutação situam-se no intervalo entre 165 s e 175 s, onde a pureza de ambas correntes de saída são máximas. O mesmo acontece com as outras variáveis de desempenho. Nesta faixa de tempo de permutação, a recuperação e a produtividade das correntes são máximas, e o consumo de solvente, o menor possível.

Com a diminuição do tempo de permutação, a recuperação da espécie *A* na corrente de refinado é menor que a recuperação da espécie *B* na corrente de extrato; e com o aumento do tempo de permutação, menor recuperação ocorre na corrente de extrato em comparação com a corrente de refinado. Tendo uma contaminação maior na corrente de refinado para tempo de permutação elevado, deixa-se de recuperar a espécie contaminante *B* na corrente de extrato, o que conseqüentemente diminui sua recuperação. Com uma contaminação um pouco menos acentuada na corrente de extrato, a espécie contaminante *A* será mais recuperada na corrente de refinado.

A Figura IV.17 ilustra o efeito causado pela variação da vazão de alimentação na unidade de leito móvel simulado. Para este estudo, as vazões das correntes de refinado e de extrato permanecem constantes e iguais a 9,09 ml/min e 16,00 ml/min, respectivamente, e, como consequência do balanço de massa na unidade, a vazão da corrente de eluente também sofre variação. Vale a pena ressaltar que os parâmetros do modelo permanecem os mesmos para todas as simulações.

Com o aumento da vazão de alimentação, e conseqüente diminuição da vazão da corrente de eluente, diminui-se gradativamente as velocidades internas das seções 1 e 2. Isto provoca um deslocamento indesejável da espécie *A* para a corrente do extrato, isto é, uma certa porção de *A* contamina a corrente de extrato. Portanto estas seções não

conseguem executar suas funções adequadamente. A contaminação na corrente de refinado também ocorre, visto que o sólido adsorvente pode não ter sido regenerado de forma adequada. Analisando-se a Figura IV.17, pode-se concluir que aquela espécie que mais contamina, menos é recuperada. Neste caso, a espécie A que mais contaminou a corrente de extrato, menos foi recuperada na corrente de refinado. Com referência ao consumo de solvente e a produtividade, ambos são melhorados com o aumento da vazão da corrente de alimentação.

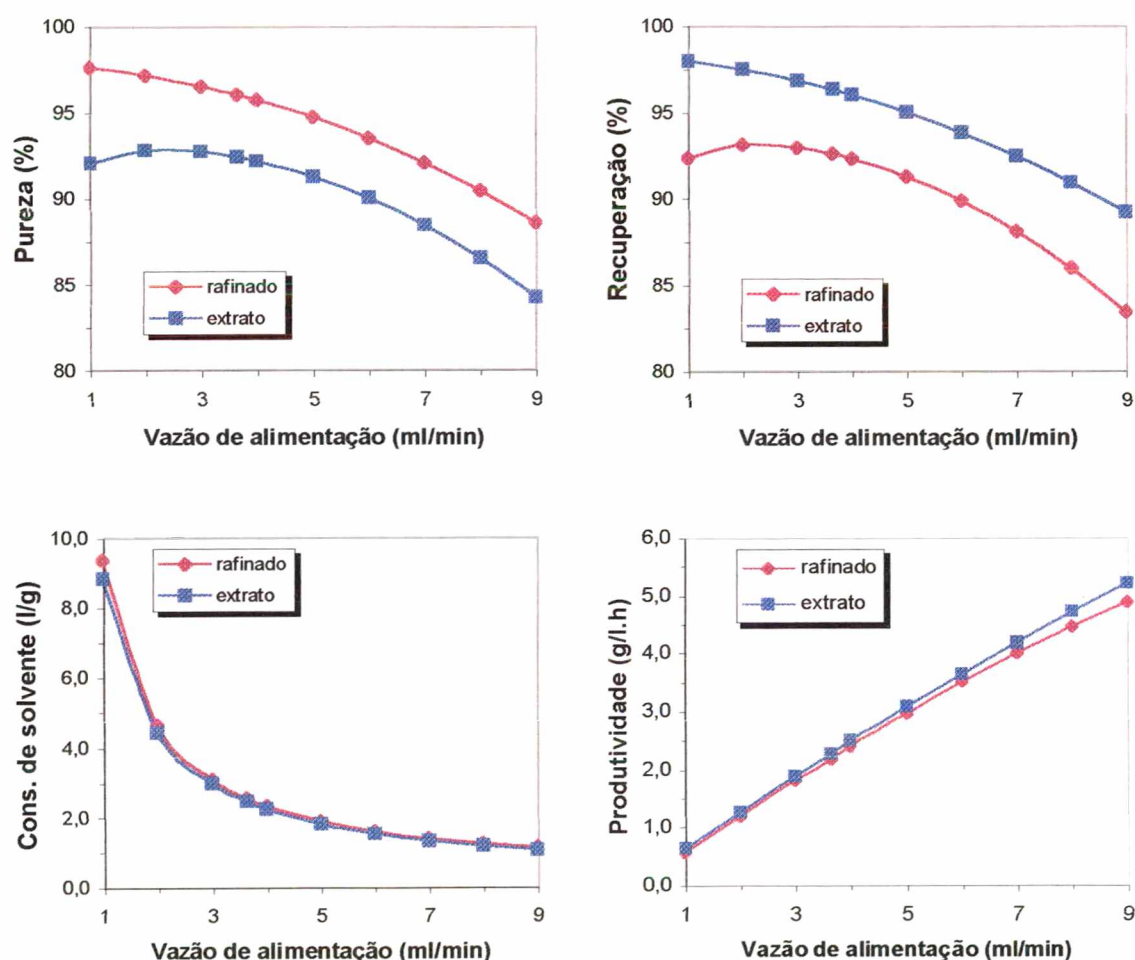


Figura IV.17 – Influência da variação da vazão da corrente de alimentação sobre as variáveis de desempenho da unidade de leito móvel simulado, na separação de enantiômeros de bi-naftol.

A influência da vazão da corrente de extrato no desempenho da unidade na separação cromatográfica é apresentada na Figura IV.18. As vazões das correntes de alimentação e de eluente permanecem constantes (3,64 ml/min e 21,45 ml/min, respectivamente). A vazão da corrente de refinado varia em decorrência do balanço de massa.

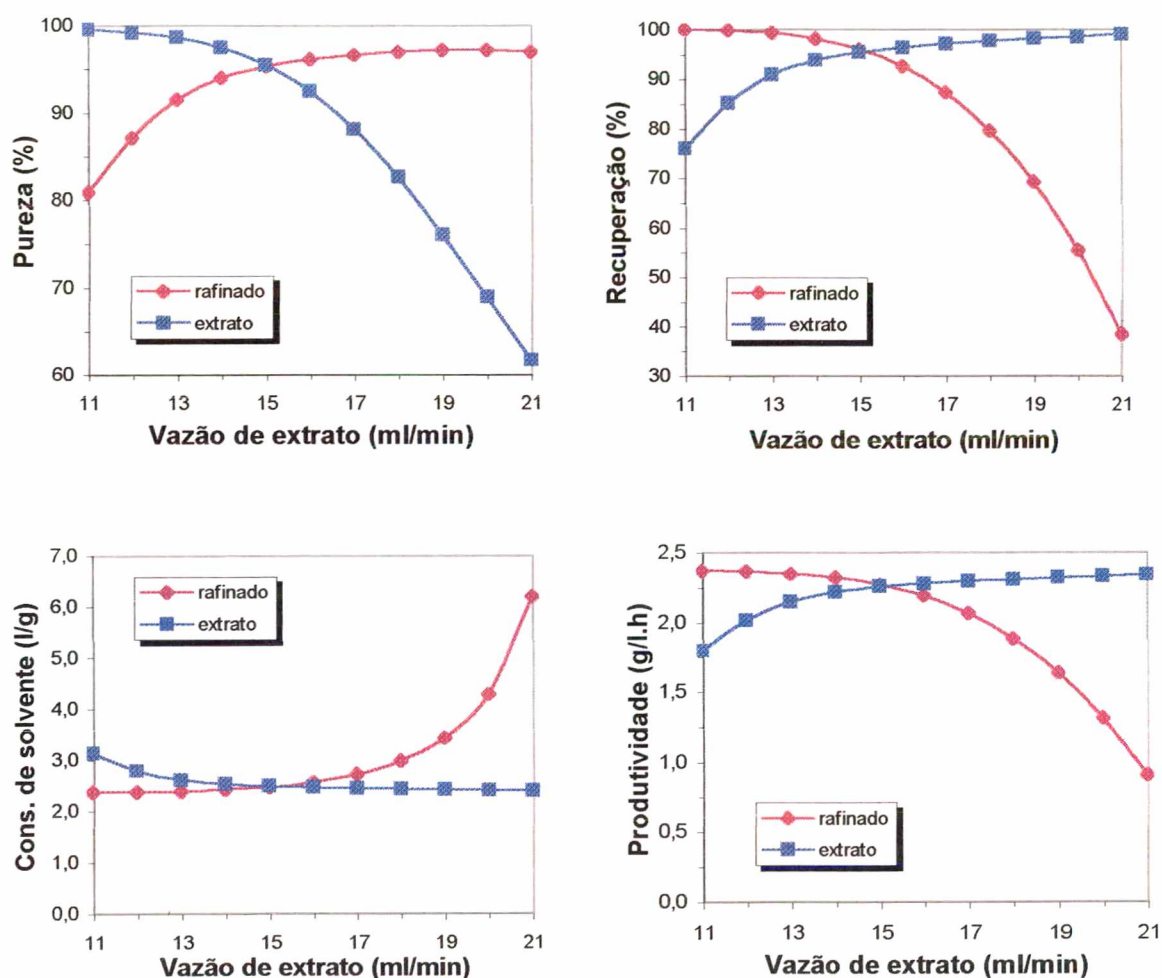


Figura IV.18 – Influência da variação da vazão da corrente de extrato sobre as variáveis de desempenho da unidade de leito móvel simulado, na separação de enantiômeros de bi-naftol.

Analisando-se a Figura IV.18, pode-se concluir que, dependendo da vazão da corrente de extrato aplicada na unidade, pode-se conseguir recuperar mais eficientemente uma ou outra espécie de enantiômero. Tal como para a variação do tempo de permutação, neste caso para serem

obtidas alta pureza e recuperação das correntes, com boa produtividade e baixo consumo de solvente para ambas correntes, deve-se utilizar valores de vazão de extrato na faixa entre 14,0 e 16,0 ml/min.

IV.2.2 Separação de enantiômeros de 1 α ,2,7,7 α -tetrahidro-3-metoxinafta-(2,3b)-oxirano

A simulação da separação cromatográfica contínua da mistura racêmica de 1 α ,2,7,7 α -tetrahidro-3-metoxinafta-(2,3b)-oxirano – um epóxido quiral (epóxido *Sandoz*) – em uma unidade de LMS é realizada. Nesta separação, a fase estacionária adsorvente e o eluente empregados são, respectivamente, o triacetato de celulose e o metanol. Este sistema tem sido estudado por Rodrigues *et al.* (1995; 1996) e Pais *et al.* (1997c).



Figura IV.19 – Estrutura molecular do epóxido quiral.

A formulação numérica descrita no Capítulo III é utilizada para prever o comportamento, no estado cíclico estacionário, de uma unidade de LMS neste processo de separação de isômeros, e estudar o efeito da configuração da unidade sobre o desempenho desta separação através das variáveis de desempenho: pureza e recuperação das espécies. As condições de operação e outros parâmetros necessários à simulação estão descritos na Tabela IV.8, provenientes do trabalho de Rodrigues *et al.* (1996). Rodrigues *et al.* (1996) calcularam os perfis de concentração para as duas espécies de isômeros no estado cíclico estacionário do LMS pelo modelo de uma unidade equivalente de LMV no estado estacionário.

Suas equações foram numericamente resolvidas pelo uso do Método de Colocação Ortogonal em elementos finitos. Os perfis de concentração numéricos obtidos por Rodrigues *et al.* (1996) e pela formulação proposta podem ser visualizados na Figura IV.20. A unidade de LMS utilizada neste processo compõe-se de 12 colunas empacotadas de triacetato de celulose, com 11 cm de comprimento e 26 mm de diâmetro cada uma.

As concentrações das espécies na fase adsorvente, em equilíbrio com as concentrações na fase fluida, são obtidas através das isotermas de equilíbrio de adsorção dadas por (Rodrigues *et al.*, 1996):

$$q_A^* = 1,57C_A + \frac{0,261C_A}{1 + 0,045C_A + 0,127C_B} \quad (\text{IV.4})$$

$$q_B^* = 1,57C_B + \frac{0,7366C_B}{1 + 0,045C_A + 0,127C_B} \quad (\text{IV.5})$$

onde o subscrito *B* representa o isômero mais adsorvido e o subscrito *A*, o isômero menos adsorvido.

Tabela IV.8 – Condições de operação e parâmetros do modelo da separação de enantiômeros de epóxido *Sandoz* em uma unidade de LMS.

Condições de Operação		Parâmetros	
$C_{A,o}$	5,0 g/l	Coef. transf. massa (k_t)	6,0 min ⁻¹
$C_{B,o}$	5,0 g/l	Coef. dispersão axial (D_a)	0,158 cm ² /min
Q_F (alimentação)	1,52 ml/min		
Q_D (eluente)	4,53 ml/min	Número de Colunas	12 (3-3-3-3)
Q_R (refinado)	2,05 ml/min	Comprimento (L_c)	11,0 cm
Q_E (extrato)	4,00 ml/min	Diâmetro (d)	2,6 cm
$Q_{\text{Recirculação}}$	20,35 ml/min	Porosidade (ϵ)	0,4
t^*	248 s		

*adsorvente/eluente: triacetato de celulose/metanol.

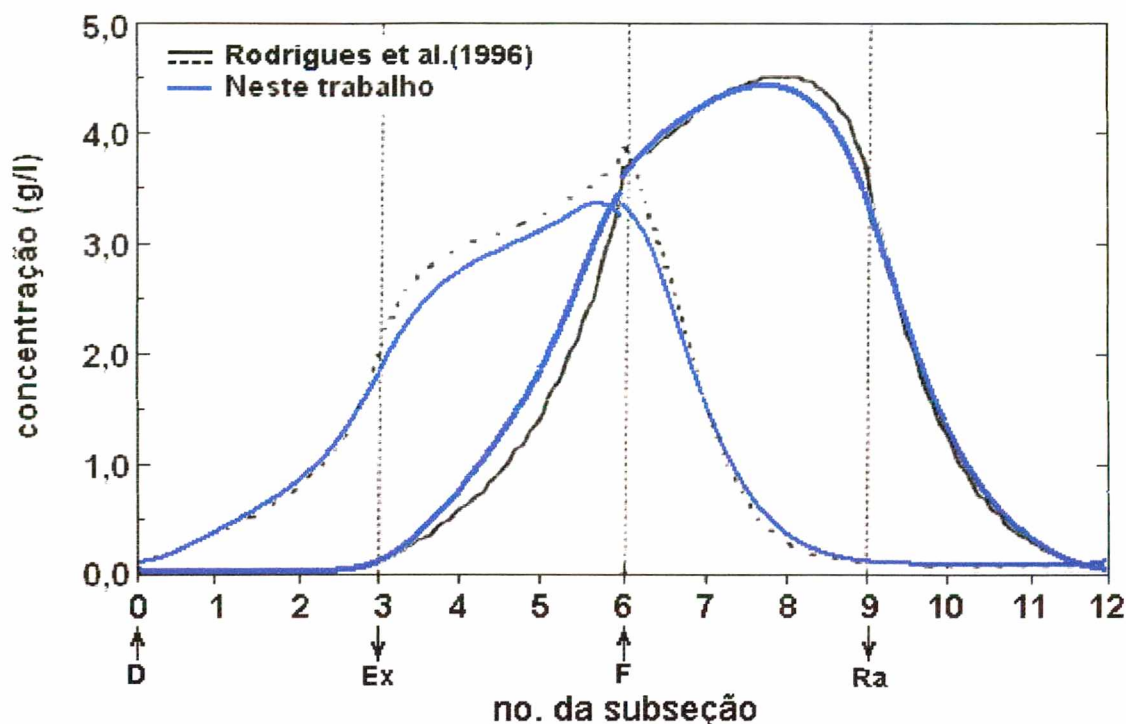


Figura IV.20 – Perfis numéricos de concentração da separação de enantiômeros de epóxido *Sandoz* em uma unidade de LMS, no estado cíclico estacionário; (---) e (—) representam os perfis numéricos obtidos por Rodrigues *et al.* (1996), e (—) representa os perfis numéricos de concentração instantânea na metade do intervalo de permutação obtidos pela metodologia proposta.

Pela análise da Figura IV.20, verifica-se uma boa concordância entre os perfis numéricos de concentração de ambos os isômeros – o mais adsorvido e o menos adsorvido – obtidos pela formulação proposta utilizando o Método de Volumes Finitos e os perfis numéricos de concentração calculados por Rodrigues *et al.* (1996). Foram necessários 200 tempos de permutação para alcançar o estado cíclico estacionário neste caso.

Visto que a formulação proposta prevê com precisão o comportamento da unidade de LMS neste processo, esta é usada para examinar o efeito da variação da configuração do sistema, isto é, o número de subseções em cada seção. Para esta análise, são avaliadas as variáveis de desempenho de processo pureza e recuperação das espécies

nas correntes de refinado e de extrato, quando alcançado o estado cíclico estacionário. Os valores das condições de operação e parâmetros do modelo são aqueles apresentados na Tabela IV.8, exceto a configuração da unidade feita diferente a cada simulação. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras IV.21 e IV.22.

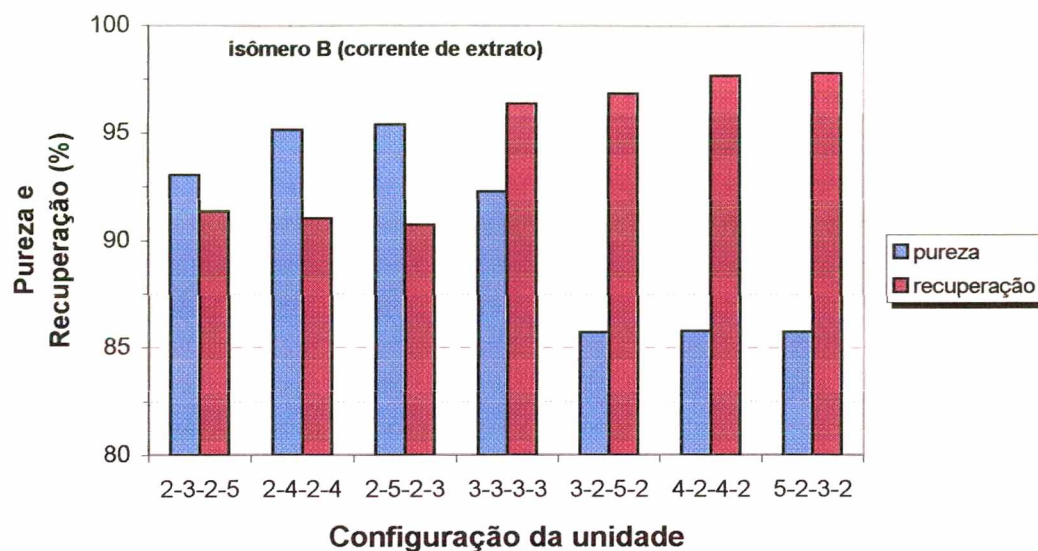


Figura IV.21 – Pureza e recuperação do isômero mais retido no adsorvente, coletado na corrente de extrato, para diferentes configurações da unidade de LMS com 12 seções.

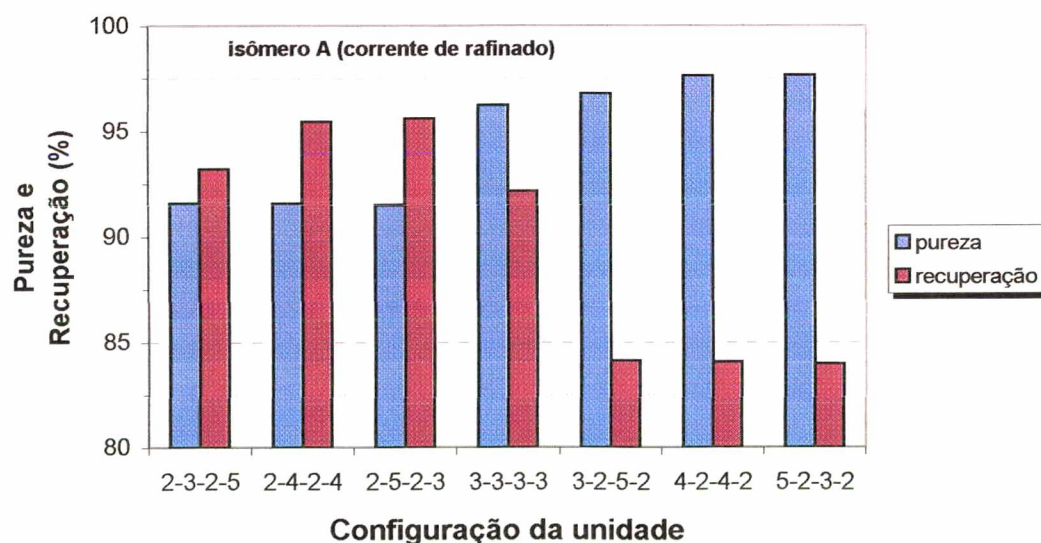


Figura IV.22 – Pureza e recuperação do isômero menos retido no adsorvente, coletado na corrente de refinado, para diferentes configurações da unidade de LMS com 12 seções.

Pela análise das Figuras IV.21 e IV.22, verifica-se dois pontos relevantes no desempenho da separação quando a configuração da unidade de LMS é trocada. Tomando a configuração 3-3-3-3 como referência nestas figuras, tem-se à sua direita configurações na unidade onde o número de subseções nas seções 1 e 3 são maiores que nas seções 2 e 4. Nas seções 1 e 3, o isômero com maior afinidade com a fase adsorvente é dessorvido e adsorvido, respectivamente. Verifica-se pelas figuras que, nestes casos, a pureza do isômero com menos afinidade com o adsorvente, coletado portanto na corrente de refinado, é superior à encontrada para a espécie de isômero coletada na corrente de extrato. A variável de desempenho recuperação, pelo contrário, é superior na corrente de extrato, em consequência aos valores de pureza obtidos, isto é, uma baixa pureza do isômero mais retido significa que há uma contaminação pelo isômero menos retido na corrente de extrato, o que consequentemente afeta a sua recuperação na corrente de refinado.

Por outro lado, tomando-se as configurações da unidade, à esquerda da configuração de referência, tem-se um número de subseções nas seções 2 e 4 maior que nas seções 1 e 3. É nas seções 2 e 4 que a espécie de isômero com menor afinidade com a fase adsorvente é dessorvida e adsorvida, respectivamente. Observando os valores da pureza obtidos para estas configurações, em relação ao isômero mais fortemente adsorvido, nota-se que estes são maiores que os obtidos para o outro isômero, coletado na corrente de refinado. Estes fatos podem estar relacionados com as seções da unidade de LMS não desempenhando satisfatoriamente as suas funções de dessorver e adsorver uma determinada espécie, contaminando a corrente da outra espécie.

Outro ponto de análise é a comparação das variáveis de desempenho das três configurações à direita e à esquerda da configuração 3-3-3-3. À direita tem-se configurações onde as seções 1 e 3 são maiores que as seções 2 e 4, e o número de subseções nestas duas

seções indicadas é alterado. Nota-se que os valores da pureza obtidos para ambas as espécies para as três configurações à direita quase que permanecem as mesmas; o mesmo comportamento também é observado para a recuperação das espécies. Esta observação é verificada com as configurações à esquerda da configuração 3-3-3-3, quando ocorre a variação do número de subseções nas seções 2 e 4, mantendo constante o número de subseções nas seções 1 e 3 constantes, ou seja, a pureza e a recuperação para os dois isômeros são levemente afetadas. Com isto, pode-se dizer que a influência no desempenho da separação na unidade de LMS, quando o número de subseções é aumentado ou diminuído nas seções onde se adsorve e desorve uma determinada espécie, mantendo o número de subseções nas seções cujas funções estão relacionadas à outra espécie, não é tão significativa. Isto pode ser observado também nos trabalhos de Pais *et al.* (1997a), em separações de isômeros de binaftol, utilizando uma unidade de LMS com oito subseções, e nos trabalhos de Ching e Ruthven (1985c), em separações de frutose e glucose, utilizando uma unidade de LMS com doze subseções.

A seguir são apresentadas as principais conclusões alcançadas com a realização deste trabalho e ainda algumas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os processos contínuos de separação por adsorção tem sido amplamente empregados industrialmente, em misturas onde os fatores de separação envolvidos são muito pequenos. Devido ao excelente desempenho e eficiência nas separações adsorptivas, cresce cada vez mais a utilização da tecnologia de LMS em detrimento da tecnologia de LMV, por esta última envolver dificuldades associadas ao movimento da fase adsorvente.

Neste trabalho, o objetivo foi modelar e simular uma unidade de LMS e, com posterior validação da formulação desenvolvida, estudar alguns aspectos característicos de unidades de LMS, quando aplicadas em processos de separação adsorptivos.

Para o desenvolvimento do modelo, considera-se a verdadeira concepção de uma unidade de LMS, isto é, as permutações das correntes de admissão e coleta da unidade em tempos pré-definidos, sendo o tempo

de permutação uma importante condição de operação para o desempenho da unidade nos processos. Na modelagem, foi considerada a hipótese de operação isotérmica e de equilíbrio instantâneo entre as fases fluida e sólida, sendo utilizada a força motriz linear para descrever a taxa de transferência de massa intraparticular. O modelo matemático completo foi discretizado, transformando as equações diferenciais parciais em equações algébricas aproximadas, através do Método de Volumes Finitos, empregando as funções de interpolação do esquema *WUDS*.

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia numérica para prever o comportamento e o desempenho de uma unidade de LMS, em processos de separação. Esta metodologia foi aplicada na resolução de problemas envolvendo compostos de difícil separação. Assim, a metodologia numérica proposta neste trabalho pôde ser corroborada.

Na validação da metodologia apresentada, simulou-se o comportamento de uma unidade de LMS com oito subseções para obter os perfis de concentração das espécies, no estado cíclico estacionário da unidade, na separação dos carboidratos: frutose e rafinose. Os perfis numéricos calculados foram comparados com os perfis experimentais e também numéricos apresentados por Ching *et al.* (1992), e mostraram uma boa concordância em toda unidade. Os resultados experimentais, envolvendo a concentração das espécies nas correntes de refinado e de extrato, compreendendo razão de concentração, pureza e recuperação, puderam ser comparados com os resultados obtidos numericamente, e o desvio máximo encontrado foi inferior a 7 %. Estes valores indicam que a metodologia numérica proposta fornece resultados bastante confiáveis para avaliação do comportamento e do desempenho de unidades de LMS.

Pela experimentação numérica foi possível avaliar a influência dos parâmetros numéricos: passo de tempo de interação e refinamento da malha computacional, na solução numérica. Foi obtida a solução independente da malha computacional (100x10) e determinado o passo de tempo integração (1 s) que fornece resultados mais próximos aos experimentais.

A formulação numérica permitiu obter o campo de concentração das espécies envolvidas em toda unidade, na separação de frutose de rafinose, mostrando claramente o papel de cada seção na unidade. Foi possível ainda estudar o efeito da variação de condições de operação, tais como tempo de permutação, vazões das correntes de extrato e de alimentação e comprimento das subseções na unidade, no desempenho da unidade de LMS, através de variáveis como pureza e recuperação das espécies, consumo de solvente e produtividade do adsorvente. Verificou-se que existem combinações de variáveis de operação onde alta pureza e recuperação das espécies nas correntes de coleta, e boa produtividade e baixo consumo de solvente podem ser obtidos. Com este estudo, pode-se estabelecer as melhores condições de operação para uma determinada aplicação do LMS.

O comportamento e desempenho de unidades de LMS na separação de enantiômeros também foram estudados, utilizando a metodologia numérica proposta neste trabalho. Um primeiro caso foi a resolução da separação de enantiômeros de 1,1'-bi-2-naftol. Os perfis de concentração numéricos obtidos neste trabalho foram comparados com os experimentais e numéricos dos enantiômeros de bi-naftol apresentados por Pais *et al.* (1998) e mostraram estar em grande concordância. As variáveis de desempenho pureza e recuperação das espécies, consumo de solvente e produtividade do adsorvente, para a situação experimental estudada por Pais *et al.* (1997a), também foram comparadas com os valores destas variáveis obtidos numericamente, e obteve-se um desvio máximo inferior a 1,5 %. Isto demonstra que a metodologia desenvolvida é uma ferramenta útil na predição do comportamento e desempenho de unidades de LMS. A resistência à transferência de massa foi estudada neste processo através da variação do parâmetro coeficiente de transferência de massa global efetivo. Um aumento deste parâmetro, reduzindo a resistência à transferência de massa, melhora o desempenho da unidade na separação.

O modelo permitiu obter a descrição exata do comportamento de uma unidade de LMS em relação ao perfil de concentração das espécies envolvidas obtido ao longo do tempo operacional no processo de separação dos enantiômeros de bi-naftol. Observou-se que o número de subseções presentes na unidade é um importante parâmetro a ser considerado no projeto destas unidades. Consegue-se uma aproximação à uma unidade de LMV com um grande número de subseções na unidade de LMS, com ótimos desempenhos, mas é necessário, na prática, observar o custo e a complexidade operacional, para se determinar o número de subseções adequado para cada aplicação.

No estudo deste tipo de separação foi avaliada a influência das variáveis de operação: tempo de permutação e vazão da corrente de extrato e de alimentação, no desempenho da separação cromatográfica de enantiômeros de bi-naftol. Verificou-se que o desempenho da unidade de LMS é bastante sensível à variação das condições operacionais indicadas, existindo combinações onde a pureza, a recuperação e a produtividade das espécies podem ser maximizadas.

A separação de 1a,2,7,7a-tetrahidro-3-metoxinafta-(2,3b)-oxirano também foi estudada e predita pela aplicação desta metodologia numérica. Os resultados numéricos publicados por Rodrigues *et al.* (1996), ilustrando os perfis de concentração do isômero mais fortemente adsorvido e menos fortemente adsorvido, puderam ser comparados com os resultados numéricos obtidos neste trabalho, e uma boa concordância entre eles foi verificada. Com isto, foi possível estudar a influência da mudança na configuração das subseções nas seções da unidade no desempenho da separação. Observou-se que este parâmetro de processo pode alterar significativamente o desempenho da unidade na separação, permitindo obter maiores valores de pureza ou recuperação para uma determinada espécie, dependendo da configuração da unidade escolhida.

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se que a unidade de LMS seja modelada através de uma unidade de LMV equivalente, e as equações do modelo sejam implementadas no algoritmo numérico

desenvolvido, utilizando o Método de Volumes Finitos para a discretização das equações. Assim parâmetros numéricos e de processo poderiam ser comparados entre estes dois modelos, empregando-se a mesma metodologia numérica.

Sugere-se, ainda, para continuação deste trabalho, a consideração de uma operação não-isotérmica. Desta vez, a temperatura seria uma variável importante no processo, e com sua variação nas subseções, a medida que as correntes externas são permutadas, poder-se-ia alterar a eficiência da separação, visto que os fenômenos da adsorção e da dessorção podem ser largamente afetados pela variação da temperatura.

Outra sugestão para desenvolvimento de trabalhos futuros é o estudo de modelos mais completos que avaliem a resistência à transferência de massa nas duas fases da unidade do LMS.

Considerando-se o grande avanço alcançado na última década na área de separação de proteínas utilizando o LMS, a metodologia numérica desenvolvida no presente trabalho poderá ser aplicada na separação binária de biomoléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Azevedo, D. C. S., S. B. Neves, A. E. Rodrigues, C. L. Cavalcante Jr. e S. P. Ravagnani, "Previsão do Comportamento de uma Unidade de Separação de Xilenos por Adsorção em Leito Móvel Simulado", *1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, pp. 91-100, UFC-Fortaleza (1997).
- Azevedo, D. C. S. and A. E. Rodrigues, "Design of a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass-transfer Resistances", *A.I.Ch.E. Journal* , 45, no.5, 956-966 (1999a).
- Azevedo, D. C. S. and A. E. Rodrigues, "Bilinear Driving Force Approximation in the Modeling of a Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents", aceito para publicação no *Ind. Eng. Chem. Res.* – Comunicação pessoal (1999b).
- Azevedo, D. C. S., L. S. Pais and A. E. Rodrigues, "Enantiomers Separation by SMB Chromatography: the Case of Non-instantaneous Equilibrium at the Solid-Fluid Interface", *J. Chromatog. A*, 865, 187-200 (1999c).
- Borges da Silva, E. A. e Guelli Ulson Souza, S. M. A., "Processos Contínuos de Separação por Adsorção: Leito Móvel Verdadeiro e Leito Móvel Simulado", *II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL*, Anais em CD, Florianópolis, SC (1999).
- Charton, F. and R. Nicoud, "Complete Design of a Simulated Moving Bed", *J. Chromatog. A*, 702, 97-112 (1995).

Ching, C. B. and D. M. Ruthven, "An Experimental Study of a Simulated Counter-current Adsorption System - I. Isothermal Steady State Operation", *Chem. Eng. Sci.*, 40, no.6, 877-885 (1985a).

Ching, C. B. and D. M. Ruthven, "An Experimental Study of a Simulated Counter-current Adsorption System - II. Transient Response ", *Chem. Eng. Sci.*, 40, no.6, 887-891 (1985b).

Ching, C. B. and D. M. Ruthven, K. Hidajat, "Experimental Study of a Simulated Counter-current Adsorption System - III. Sorbex Operation", *Chem. Eng. Sci.*, 40, no.8, 1411-1417 (1985c).

Ching, C. B. and D. M. Ruthven, "Experimental Study of a Simulated Counter-current Adsorption System - IV. Non Isothermal Operation", *Chem. Eng. Sci.*, 41, no.12, 3063-3071 (1986).

Ching, C. B., K. H. Chu, K. Hidajat and M. S. Uddin, "Comparative Study of Flow Schemes for a Simulated Countercurrent Adsorption Separation Process", *A.I.Ch.E. Journal* , 38, no.11, 1744-1750 (1992).

Chu, K. H. and M. A. Hashim, "Simulated Countercurrent Adsorption Processes: a Comparison of Modelling Strategies", *The Chemical Engineering Journal*, 56, 59-65 (1995).

Froment, F. G. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*; John Wiley & Sons, Inc, (1990).

Glueckauf, E and J.J. Coates, "Theory of Chromatography. Part IV. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on the Effectiveness of Separation", *J. Chem. Soc.*, 1315 (1947).

- Guelli Ulson de Souza, S. M. A., "Um Esquema Numérico Utilizando Variáveis Co-localizadas com Função de Interpolação Completa para a Solução de Problemas de Escoamentos de Fluidos", Tese de Doutorado, UFSC-Florianópolis (1992).
- Guest, D. W., "Evaluation of Simulated Moving Bed Chromatography for Pharmaceutical Process Development", *J. Chromatog. A*, 760, 159-162 (1997).
- Hidajat, K., D. M. Ruthven and C. B. Ching, "Simulated Counter-Current Adsorption Processes: a Theoretical Analysis of the Effect of Subdividing the Adsorbent Bed", *Chem. Eng. Sci.*, 41, 2953-2956 (1986).
- Hines, A. L. and R. N. Maddox, *Mass Transfer – Fundamentals and Applications*, Prentice-Hall, Inc, New Jersey (1985).
- Kubota, K., C. Hata and S. Hayashi, "A Study of a Simulated Moving Bed Adsorber Based on the Axial Dispersion Model", *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, 67, 1025 -1029 (1989).
- Liapis, A. I. and D. W. T. Rippin, "The Simulation of Binary Adsorption in Continuous Countercurrent Operation and a Comparison with other Operating Modes", *A.I.Ch.E. Journal*, 25, no.3, 455-460 (1979).
- Lucena S. L., P. T. V. Rosa, L. T. Furlan e C. C. Santana, "Separation of Major Milk Proteins by Preparative Chromatography Using Simulated Moving Beds", *II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL*, Anais em CD, Florianópolis, SC (1999).

Maliska, C. R., *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro (1995).

Mazzotti, M., R. Baciocchi, G. Storti and M. Morbidelli, "Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2313-2321 (1996a).

Mazzotti, M., G. Storti and M. Morbidelli, "Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation: 3. Nonstoichiometric Systems", *A.I.Ch.E. Journal*, 42, no.10, 2784-2796 (1996b).

Mazzotti, M., "Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Processes", *1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, pp. 45-53, UFC-Fortaleza (1997).

Navarro, A., H. Caruel, L. Rigal and P. Phemius, "Continuous Chromatographic Separation Process: Simulated Moving Bed Allowing Simultaneous Withdrawal of Three Fractions", *J. Chromatog. A*, 770, 39-50 (1997).

Pais, L. S., J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, "Separation of 1,1'-bi-2-naphthol Enantiomers by Continuous Chromatographic in Simulated Moving Bed", *Chem. Eng. Sci.*, 52, 245-257 (1997a).

Pais, L. S., J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, "Modeling, Simulation and Operation of a Simulated Moving Bed for Continuous Chromatographic Separation of 1,1'-bi-2-naphthol Enantiomers", *J. Chromatog. A*, 769, 25-35 (1997b).

Pais, L. S., J. M. Loureiro e A. E. Rodrigues, "Separação de Enantiômeros de 1a, 2, 7, 7a - tetrahydro - 3 - metoxinafta - (2, 3b) - oxirano por

Cromatografia Líquida em Leito Móvel Simulado”, *1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, pp. 110-117, UFC-Fortaleza (1997c).

Pais, L. S., J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, “Modeling Strategies for Enantiomers Separation by SMB Chromatographic”, *A. I. Ch. E. Journal*, 44, 561-568 (1998).

Raithby, G. D., “Prediction of Dispersion by Surface Discharge”, Basin Investigation and Modelling Section, *Canada Centre for Inland Waters*, Burlington, Ontario, Canada (1976).

Rodrigues, A. E., L. S. Pais, J. M. Loureiro and Z. P. Lu, “Separation of Enantiomers of 1a,2,7,7a-tetrahydro-3methoxynaphtha-(2,3b)-oxirane by Liquid Chromatography: Laboratory-scale Elution Chromatography and Modelling of Simulated Moving Bed”, *J. Chromatog. A*, 702, 223-231 (1995).

Rodrigues, A. E., J. M. Loureiro, Z. P. Lu and L. S. Pais, “Modeling and Operation of a Simulated Moving Bed for the Separation of Optical Isomers”, *Fundamentals of Adsorption*, M.D. LeVan(ed), Kluwer Academic Publishers, Boston , Massachusetts, 766-772 (1996).

Rodrigues, A. E., “Understanding Adsorption: Wave Propagation, Cycles, Permeable Adsorbents and Hybrid Processes”, *1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, pp. 2-20, UFC-Fortaleza (1997).

Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley: New York (1984).

Ruthven, D. M. and C. B. Ching, “Counter-Current and Simulated Counter-Current Adsorption Separation Processes”, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1011-1038 (1989).

Schneider, G. E. and M. Zedan, "A Modified Strongly Implicit Procedure for the Numerical Solution of Field Problem", *Numerical Heat Transfer*, 4, 1-19 (1981).

Storti, G., M. Masi, S. Carrà and M. Morbidelli, "Optimal Design of Multicomponent Countercurrent Adsorption Separation Processes Involving Nonlinear Equilibria", *Chem. Eng. Sci.*, 44, no.6, 1329-1345 (1989).

Storti, G., R. Baciocchi, M. Mazzotti and M. Morbidelli, "Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 288-301 (1995).

Ulson de Souza, A. A., "Um Esquema para Minimização da Difusão Numérica na Solução de Escoamentos em Geometrias Arbitrárias", Tese de Doutorado, UFSC-Florianópolis (1992).

Zhong, G. and G. Guiochon, "Simulated Moving Bed Chromatography. Comparison Between the Behaviors Under Linear and Nonlinear Conditions", *Chem. Eng. Sci.*, 52, no.23, 4403-4418 (1997).